

EDSON MARTINS DE ABREU

ESTUDO DOS DIFENILFOSFINATOS DE LANTÂNIO
ATIVADOS POR CÉRIO, EURÓPIO E TÉRBIO –
EMISSORES LUMINESCENTES MULTICORES

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor

Prof^a Dr^a Elizabeth Berwerth Stucchi
Orientadora

Araraquara

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

A162e Abreu, Edson Martins de
Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio emissores luminescentes multicores / Edson Martins de Abreu. –
Araraquara : [s.n], 2008
138 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Elizabeth Berwerth Stucchi

1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Transferência de energia.
4. Polímeros de coordenação. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

Artigos completos publicados em periódicos

FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B. ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **J. Alloys and Compd.**, v. 418, n.1-2, p.234-237, 2006.

Artigo submetido

Inorgânica Chimica Acta

Europium based coordination compound converter of light.

Participações em congressos nacionais e internacionais no período do Doutorado

ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; Francisco, C. S. Photoluminescent properties of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2(\text{Ph})_2]_3$. In: 5th Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis. 5th BRAZILIAN MRS MEETING.

ABREU, E. M.; FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. In: 24th RARE EARTH CONFERENCE, 2005, Keystone, Colorado. University Colorado. Amsterdam, Holanda: Elsevier Journals.

ABREU, E. M.; FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B. Estudo comparativo de Difenilfosfinato de Lantânio e de Európio: Luminescência e aspectos estruturais. In: 28 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. 28 RASBQ.

ABREU, E. M.; FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B. Estudo espectroscópicos e rendimento quântico de emissão de Eu(III) em difenilfosfinatos de ítrio, gadolínio e lantânio. In: 28 REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. 28 RASBQ

ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; FRANCISCO, C. S. Estudo comparativo de Difenilfosfinato de Lantânio e de Európio: Luminescência e aspectos estruturais. In: 28ª

REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. 28ª RASBQ.

ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; FRANCISCO, C. S. Estudo espectroscópico de európio, cério e térbio em matriz de difenilfosfinatos de lantânio. In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XVIII Congresso Latino Americano de Química, 2004, Salvador. 27ª RASBQ, XVIII CLA.

ABREU, E. M.; FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B. Estudo de difenilfosfinatos de ítrio dopado com európio como matrizes para materiais luminescentes. In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XVIII Congresso Latino Americano de Química, 2004, Salvador. 27ª RASBQ, XVIII CLA.

Colaboração

RENAMI/CNPq e Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Modelo Simples de Recobrimento – Prof. Dr. Oscar Loureiro Malta

Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco

Grupo de Arquitetura Molecular e Química Teórica

Modelo Sparkle – Prof. Dr. Ricardo Freire (UFSE) e Prof. Dr. Alfredo Simas

Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual Paulista

Grupo de Difração de Raios-X de Materiais Policristalinos

Método de Le Bail – Selma Gutierrez, Végner Uttuni, Prof. Dr. Carlos Paiva

DEDICO

**A DEUS
TODOS QUE FAZEM CIÊNCIA
MINHA FAMÍLIA**

**IN MEMORIUM
DE MINHA MÃE**

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por saúde e paz no meu coração.

Agradeço aos meus irmãos Roberto e Rogério pelo apoio familiar e união.

Agradeço à Professora Elizabeth pelo apoio em todos os momentos, tanto na parte científica quanto pessoal.

Agradeço a Cristina e o Rafael pelas discussões em nossos projetos e ensinamento de informática e pacote office.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Materiais Luminescentes pelo convívio sadio.

Agradeço aos funcionários Irene, Gaspar e Ricardo por efetuarem diversas medidas experimentais e plotação de painel.

Agradeço por fazer parte do Conselho de Pós-Graduação em Química e da Associação dos Pós-Graduandos (APG-IQCAR), estes dois órgãos me deu um noção do que é o sistema de Pós não só dentro do IQ mas também no Brasil.

Agradeço aos meus amigos por me apoiarem em vários momentos difíceis.

Agradeço especialmente aos “brothers e sister” Saulo (Mofó), Arnóbio, Crusquinha, Marco Aurélio (Marcone), Uíslei (Zambrano), Elídia, Andréa, Ana Paula, Selma, Priscila e Simone pela superamizade.

Agradeço ao pessoal da Universidade Federal de Pernambuco na seqüência, Ricardo Freire, Prof. Severino Alves Júnior, Prof. Oscar Malta, Prof. Alfredo Simas, Ana Paula e Patrícia entre outros, por me receberem bem na cidade de Recife nas vezes em que estive lá para aprender alguns modelos para elucidar minha tese.

Agradeço ao pessoal do Laboratório dos elementos do Bloco f e ao Prof. Hermi Felinto Brito da Universidade de São Paulo na cidade de São Paulo pela disponibilidade do equipamento para medidas espectroscópicas.

Agradeço a Prof Osvaldo Serra, Priscila e a Prof. Ana Maria Pires que disponibilizaram o equipamento e efetuaram medidas espectroscópicas para mim no Laboratório de Terras Raras na Universidade de São Paulo – cidade de Ribeirão Preto.

Agradeço ao Végner, Selma e Prof. Carlos Paiva do Departamento de Físico-Química pelo projeto em andamento para determinar a estrutura do objeto em estudo de minha tese.

Agradeço ao IQ-UNESP pela infra-estrutura utilizada, CAPES pela bolsa de estudo no Doutorado e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, onde tudo começou cientificamente.

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura molecular do ácido difenilfosfínico ($\text{HO}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).	2
Figura 3.2 - Espectros de absorção na região do IV do $\text{HO}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (ligante - curva tracejada) e do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (curva contínua).	53
Figura 3.3 - Deslocamentos das bandas $\nu\text{P}=\text{O}$ assim. e sim. dos complexos: a) $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; b) $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; c) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; d) $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.	54
Figura 3.4 - Fotomicrografia do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ obtido de suspensão de acetonitrila, ampliação de 20000 vezes	57
Figura 3.5 - Curvas termogravimétrica (TG), termodiferencial (DTG) e de $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, 20° C/min. sob atmosfera de ar sintético.	59
Figura 3.6 - Curva de DSC do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ sob atmosfera de N_2 .	59
Figura 3.7 - Curvas de aquecimento/resfriamento de DSC do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ sob atmosfera de N_2 .	60
Figura 3.8 - a. Espectro de reflectância difusa do $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.	61
Figura 3.9 - Espectro de reflectância difusa e desconvolução do $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.	61
Figura 3.10 - Espectro de emissão do $\text{Gd}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ obtido a 298 K, λ_{exc} 355 nm.	62
Figura 3.11 - Diagrama de coordenadas configuracionais - explicação do tripleto (Alves Júnior, 1998).	63
Figura 3.12 - Espectro de excitação de $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ a. $\lambda_{\text{emissão}}$ 593 nm corrigido; b. $\lambda_{\text{emissão}}$ 593 nm, não corrigido.	64
Figura 3.13 - Espectro de emissão da amostra $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.	66
Figura 3.14 - Espectro de emissão da $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.	66
Figura 3.15 - Espectro de emissão $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.	67
Figura 3.16 - Espectro de emissão da $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.	67
Figura 3.17 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, discriminando apenas as transições 0-1 e 0-2 para efeito de interpretação de dois sítios de simetria.	68
Figura 3.18 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, discriminando apenas a transição 0-0 para efeito de interpretação de dois sítios de simetria; largura a meia altura $\gamma_{1/2} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$.	69
Figura 3.19 - Espectro de excitação do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ obtido a 77 K; λ_{emis} 612 nm.	72
Figura 3.20 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ obtido a 77 K.	73
Figura 3.21 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$.	73
Figura 3.22 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$, λ_{exc} 273 nm e λ_{ems} 610 nm.	74
Figura 3.23 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$, λ_{exc} 393 nm e λ_{ems} 592 nm.	74
Figura 3.24 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$.	75
Figura 3.25 - Mecanismo para explicar o tempo de vida do nível excitado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} .	76
Figura 3.26 - - Espectro resolvido no tempo $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$; λ_{exc} 273 nm, a. Sem atraso, b. 8 ms de atraso, c. 15 ms de atraso.	78
Figura 3.27 - Espectro resolvido no tempo $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$; λ_{exc} 393 nm, a. Sem atraso, b. 8 ms de atraso, c. 15 ms de atraso.	78
Figura 3.28 - Espectro resolvido no tempo $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$; λ_{exc} 465 nm, a. Sem atraso, b. 8 ms de atraso, c. 15 ms de atraso.	79
Figura 3.29 - Coeficiente de emissão espontânea versus concentração de Eu(III) na série La/Eu	80
Figura 3.30 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ tratado termicamente a 310 °C.	82
Figura 3.31 - Espectros de excitação da $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{emissão}}$ 540 nm.	83
Figura 3.32 - Espectros de emissão da série $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm, corrigido.	84
Figura 3.33 - Espectro de excitação do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$ obtido a temperatura à N_2 ; λ_{emis} 535 nm.	85
Figura 3.34 - Espectro de excitação do $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$ obtido a 77 K.	85
Figura 3.35 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_4$ do in Tb^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$.	86
Figura 3.36 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_4$ do in Tb^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$.	86
Figura 3.37 - Representação esquemática para transferência de energia na série La/Tb	88
Figura 3.38 - Espectro de excitação da amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{emissão}}$ 425 nm, corrigido.	89

Figura 3.39 - Espectro de excitação: a. $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFF)_3$, b. $La_{0,98}Ce_{0,01}Eu_{0,01}(DFF)_3$	89
Figura 3.40 - Espectro de emissão da $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}[O_2P(Ph)_2]_3$; a. $\lambda_{excitação}$ 273 nm; b. $\lambda_{excitação}$ 313 nm; c. $\lambda_{excitação}$ 493 nm. c. $\lambda_{excitação}$ 463 nm.	90
Figura 3.41 - Espectro de excitação do $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFF)_3$ obtido a temperatura do N2; λ_{ems} 612 nm.	91
Figura 3.42 - Espectro de emissão do $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFF)_3$ obtido a 77 K; λ_{exc} 312 nm.	91
Figura 3.43 - Espectro de excitação da amostra $La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$	94
Figura 3.44 - Espectro de excitação da amostra $La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$	94
Figura 3.45 - Espectro de excitação da amostra $La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$	95
Figura 3.46 - Espectros de emissão da série $La_{1-(x+y+z)}Ce_yEu_xTb_z(DFF)_3$; $\lambda_{excitação}$ 273 nm.	96
Figura 3.47 - Espectros de emissão da série $La_{1-(x+y+z)}Ce_yEu_xTb_z(DFF)_3$; $\lambda_{excitação}$ 308 nm.	96
Figura 3.48 - Diagrama de níveis para explicar a transferência de energia da série quaternária La/Ce/Eu/Tb.	97
Figura 3.49 - Espectro de emissão do $La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$; $\lambda_{excitação}$ 377 nm.	97
Figura 3.50 - Espectros de emissão da série $La_{1-(x+y+z)}Ce_yEu_xTb_z(DFF)_3$; $\lambda_{excitação}$ 394 nm.	98
Figura 3.51 - Espectros de emissão da série $La_{1-(x+y+z)}Ce_yEu_xTb_z(DFF)_3$; $\lambda_{excitação}$ 465 nm.	98
Figura 3.52 - Difratoograma de Raios-X do $La_{0,90}Eu_{0,10}[O_2P(Ph)_2]_3$ coletada no LNLS.	102
Figura 3.53 - Difratoograma de Raios-X do $La_{0,90}Tb_{0,10}[O_2P(Ph)_2]_3$ coletada no LNLS.	102
Figura 3.54 - Difratoograma de Raios-X do $La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}[O_2P(Ph)_2]_3$ coletada no LNLS.	103
Figura 3.55 - Difratoogramas de Raios-X do $La_{0,90}Eu_{0,10}[O_2P(Ph)_2]_3$, (a) IQ-UNESP; (b) LNLS.	103
Figura 3.56 - Difratoograma simulado do $La_{0,90}Eu_{0,10}(DFF)_3$.	104
Figura 3.57 - Difratoograma simulado do $La_{0,90}Eu_{0,10}(DFF)_3$.	105
Figura 3.58 - Espectros teórico $La(DFF)_3:Eu$ e experimental do $La_{0,90}Eu_{0,10}(DFF)_3$.	108
Figura 3.59 - Geometria simulada do $La:Eu[O_2P(Ph)_2]_3$; os oxigênios na tabela 3.33 estão representados de 1-6.	109

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Número de sub-níveis de um grupo pontual versus J (BÜNZLI, 1989).....	15
Tabela 3.2 - Atribuições das bandas dos complexos e do ácido difenilfosfínico.....	53
Tabela 3.3 – Valores das bandas de $\nu_{P=O}$ assimétrico e simétrico do ligante e dos complexos, mostrando o deslocamento de uma em relação à outra.	54
Tabela 3.4 - Resultados de Difração de Raios-X da série $La_{1-x}Eu_x[O_2P(Ph)_2]_3$	55
Tabela 3.5 - Resultados de Difração de Raios-X da série $La_{1-x}Tb_x[O_2P(Ph)_2]_3$	55
Tabela 3.6 - Resultados de Difração de Raios-X da série $La_{1-(x+y)}Ce_xEu_y[O_2P(Ph)_2]_3$	56
Tabela 3.7 - Resultados de Difração de Raios-X da série $La_{1-(x+y+z)}Ce_xEu_yTb_z[O_2P(Ph)_2]_3$	56
Tabela 3.8 - Atribuições dos níveis do íon európio nos espectros de excitação e relações entre as bandas. .	64
Tabela 3.9– Relações entre as áreas das bandas 0-2 e 0-1 do íon Eu^{3+}	65
Tabela 3.10– Número de níveis Stark dos valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria (BÜNZLI, 1997); Tabela citada no capítulo 1.....	69
Tabela 3.11 - Regras de seleção para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon $Eu(III)$ para os grupos pontuais de simetria D_{3h} and D_3 (DE = Dipolo Elétrico, DM = Dipolo Magnético;	70
Tabela 3.12 - Números e tipos de níveis perturbados num campo cristalino de simetria O_h (Weber, et al., 1965).	70
Tabela 3.13 - Valores das transições observadas nos espectros de emissão experimentais e calculadas em matriz de $LaF_3:Eu^{3+}$	71
Tabela 3.14 - Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do íon $Eu(III)$ da série $La_{1-x}Eu_x(DFF)_3$ a 298 K.	77
Tabela 3.15 - Relações entre as intensidades das bandas relativas das $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	79
Tabela 3.16 - Resultados de coeficiente de emissão espontânea, eficiência quântica e tempo de vida radiativo, λ_{exc} 273 nm, λ_{ems} 612 nm.....	80
Tabela 3.17– Rendimento quântico versus eficiência quântica.....	81
Tabela 3.18– Parâmetros de Intensidades das transições $4f-4f$ do íon $Eu(III)$ para a série La/Eu	81
Tabela 3.19– Distâncias interplanares e intensidades dos difratogramas obtido para $La_{0,90}Eu_{0,10}(DFF)_3$ antes de após o tratamento térmico.	82
Tabela 3.20 - Atribuições dos espectros de emissão da série La/Tb	84
Tabela 3.21 - Medidas cinéticas da série $La_{1-x}Tb_x(DFF)_3$ a 298 K no λ_{ems} 540 nm.	87
Tabela 3.22 - Rendimento quântico de emissão da serie La/Tb	88
Tabela 3.23 - Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do íon $Eu(III)$ da série $La_{1-(x+y)}Ce_xEu_y(DFF)_3$	92
Tabela 3.24 - - Resultados de coeficiente de emissão espontânea, eficiência quântica e tempo de vida radiativo, λ_{exc} 273 nm, λ_{ems} 612 nm da série $La/Ce/Eu$	92
Tabela 3.25– Rendimento quântico versus eficiência quântica da série $La/Ce/Eu$	93
Tabela 3.26– Parâmetros de Intensidades das transições $4f-4f$ do íon $Eu(III)$ para a série $La/Ce/Eu$	93
Tabela 3.27- Tempo de vida do estado excitado 5D_0 do íon $Eu(III)$ da série	99
Tabela 3.28 - Rendimento quântico da série quaternária.	100
Tabela 3.29– Coordenadas do diagrama de cores das séries $La_{1-x}Ln(DFF)_3$; sendo ($Ln = Eu$ ou Tb).	101
Tabela 3.30- Fonte padrão para diagrama de cromaticidade.	101
Tabela 3.31– Coordenadas do diagrama de cores da série quaternária.	101
Tabela 3.32 - Índices de Miller, distâncias interplanares e intensidades do difratograma simulado.....	105
Tabela 3.33 - Tamanho do cristalino estimado pela equação de Scherrer.	106
Tabela 3.34 - Configuração Eletrônica (CE) e Raio (R) do íon lantanídeo em relação ao Número de Coordenação (NC).	106
Tabela 3.35 - Coordenadas esféricas e distância da ligação európio-oxigênio no $La(DFF)_3:Eu$	107
Tabela 3.36 - Distância átomo oxigênio – térbio.	107
Tabela 3.37 - Valores dos parâmetros de intensidades teóricos e experimentais das transições $4f-4f$ do íon $Eu(III)$, considerando-se as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico isoladamente em unidades de $10^{-20} cm^2$, $\Omega_{\lambda}^{teorico} = \Omega_{\lambda}^{def} + \Omega_{\lambda}^{ad}$, sendo $\lambda = 2$ e 4	110

Índice de símbolos

- L_n – lantanídeo ou lantanóide
 N – número de elétrons ou população de elétrons
 Z – número atômico
 p – momento linear
 e – carga elementar do elétron
 m – massa do elétron
 r_i – distância do elétron i e o núcleo do átomo
 r_{ij} – distância entre os elétrons i e j
 U – potencial repulsivo
 H_0 – Hamiltoniano do campo central
 R_{nl} – integral radial de uma função de onda total
 $Y_{Hz}(\Theta, \phi)$ – harmônico esférico
 n – número quântico principal
 l – número quântico secundário ou azimutal
 ϕ – ângulo em relação à geometria do orbital
 Θ – ângulo em relação à geometria do orbital
 H_c – hamiltoniano da repulsão eletrônica
 L – número quântico do momento angular total
 S – número quântico de spin total
 l_i – operador ou soma de número quântico azimutal
 s_i – operador ou soma de número quântico de spin
 H_{SO} – Hamiltoniano da interação spin-órbita ou spin orbital
 J – número quântico do momento angular total
 $2S+1$ – multiplicidade de um nível, termo ou multipleteo
 H_{IL} – Hamiltoniano do íon lantanídeo livre
 H_{cc} – Hamiltoniano do campo cristalino
 g – fator de carga ou fator giromagnético
 $g_j e$ – carga pontual
 $C_q^{(k)}$ – operador tensorial de Racah
 k – *rank* na teoria do campo ligante
 q – *rank* na teoria do campo ligante
 γ_q^k – parâmetro do campo ligante
 B_q^k – parâmetro do campo ligante ou cristalino
 H_{ij} – matriz que representa hamiltoniano do campo cristalino
 α – outros números quânticos
 $U_q^{(k)}$ – elemento de matriz reduzido ou elemento reduzido da matriz que representa um campo cristalino em certa transição
 β – fator de correção utilizado no MSR
MSR – Modelo Simples de Recobrimento
 ρ – integral de recobrimento entre a nuvem eletrônica do ligante e do íon Ln^{3+}
 v – utilizado no MSR como uma constante
 ϕ_{nl} – densidade eletrônica
 P – força do oscilador

 c – velocidade da luz
 ϵ – coeficiente de absorvidade molar

σ - baricentro da banda que representa transição eletrônica ou fator de blindagem
 P_{DM} - força do oscilador governada por dipolo magnético
 P_{DE} - força do oscilador governada por dipolo elétrico
 I - intensidade de uma transição eletrônica
 \hbar - constante de Planck dividida por 2π
 ω - frequência angular ($\omega = 2\pi c\sigma$)
 A - coeficiente de emissão espontânea
 n - índice de refração
 S_{DE} - força da transição governada por dipolo elétrico
 S_{DM} - força da transição governada por dipolo magnético
 γ'_p - parâmetro do campo ligante da parte ímpar
 $C_p^{(t)}$ - operador tensorial irreduzível da parte ímpar
 Ω_λ^{DE} - parâmetro de intensidade das transições 4f-4f de dipolo elétrico forçado
 Ω_λ^{AD} - parâmetro de intensidade das transições 4f-4f de acoplamento dinâmico
 λ - comprimento de onda ou *rank* na teoria de Judd-Ofelt
 t - *rank* na teoria do campo ligante
 p - *rank* na teoria do campo ligante
 $B_{\lambda p}$ - parâmetro do campo ligante da parte ímpar
 f - orbital f
 γ_λ - parâmetro do campo ligante
 Γ'_p - parâmetro relacionado a polarizabilidade
 α_j - polarizabilidade do ligante
 τ - tempo de vida

SUMÁRIO

<i>Introdução</i>	1
Objetivos.....	4
1.1 <i>Os íons lantanídeos</i>	6
1.2 <i>Compostos de coordenação de lantanídeos</i>	7
1.3 <i>Efeito antena</i>	8
1.4 <i>Fundamentos teóricos para lantanídeos</i>	10
1.4.2 O íon lantanídeo no campo cristalino.....	12
1.4.3 Desdobramento do campo cristalino.....	13
1.4.4 Obtenção dos parâmetros de campo cristalino	15
1.5 <i>Modelo Simples de Recobrimento (MSR)</i>	17
1.6 <i>As transições eletrônicas 4f-4f dos íons lantanídeos</i>	19
1.6.1 A teoria de Judd Ofelt – mecanismo de dipolo elétrico forçado	21
1.6.2 Mecanismo de dipolo magnético.....	23
1.6.3 Outros mecanismos para transições f-f.....	23
1.6.4 Mecanismo de acoplamento dinâmico (PEACOCK, 1975,; SÁ et al., 2000)	24
1.7 <i>Tempos de vida dos estados excitados</i>	25
1.8 <i>Conceitos gerais para transferência de energia</i>	25
1.9 <i>Transferência de energia em compostos de coordenação</i>	28
1.10 <i>Rendimento quântico experimental</i>	29
1.11 <i>Modelo Sparkle</i>	31
2 MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 Reagentes	34
2.2 <i>Compostos sintetizados com suas respectivas legendas</i>	35
2.3 <i>Sínteses dos compostos</i>	36
2.4 <i>Metodologia</i>	36
2.4.1 Obtenção das soluções de cloreto de cério(III), európio(III), lantânio(III) e de térbio(III).....	36
2.4.2 Titulação complexométrica dos cloretos lantanídicos	36
2.4.3 Obtenção dos difenilfosfinatos de lantanídeos	37
2.5 <i>Caracterização</i>	38
2.5.1 Análise elementar de carbono e hidrogênio.....	38
2.5.2 Espectrometria de Emissão Atômica – Plasma Indutivamente Acoplado.....	38
2.5.3 Teste de solubilidade.....	38
2.5.4 Densidade dos compostos sólidos.....	39
2.5.5 Análises térmicas.....	39

2.5.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região Espectral do Ultravioleta - Visível (UV-Vis)	40
2.5.7 Difração de Raios-X pelo método do pó.....	40
2.5.8 Difração de Raios-X por Luz Síncrotron.....	40
2.5.9 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (IV)	41
2.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
2.5.11 Espectroscopia de Luminescência	41
2.5.12 Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado e Espectroscopia Resolvida no Tempo	42
2.5.13 Metodologia para determinação de rendimento quântico	43
2.5.13.1 Escolha do padrão	43
2.5.13.2 Fixação de geometria	43
2.5.13.3 Controle de granulometria.....	43
2.6 Determinação de rendimento quântico de emissão pelo Método Relativo	43
2.7 Diagrama de cromaticidade	44
2.8 Determinação dos parâmetros de intensidade de Judd e Coeficiente de emissão espontânea de Einstein	46
2.9 Espectros de absorção eletrônico teóricos	47
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
3.1 Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio.....	50
3.2 Espectrometria de Emissão Atômica - Plasma por acoplamento indutivo (ICP-AES)	50
3.3 Teste de solubilidade.....	51
3.4 Densidade dos compostos	51
3.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	52
3.6 Difração de Raios-X pelo método do pó.....	54
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	57
3.8 Análises térmicas – TG, DTA e DSC.....	57
3.9 Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível.....	60
3.10 Determinação do estado tripleto do ligante difenilfosfinato	62
3.11 Estudo espectroscópico da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$	63
3.11.1 Espectros de excitação da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$	63
3.11.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	64
3.11.3 Espectro de excitação obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$	71
3.11.4 Espectros de emissão obtidos a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$	72
3.11.5 Decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{DFP})_3$	73
3.11.6 Espectroscopia Resolvida no Tempo da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{DFP})_3$	77
3.11.7 Eficiência quântica, rendimento quântico de emissão e parâmetros de intensidade de Judd- Ofelt	79
3.11.8 Considerações relevantes para o $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$	81
3.12 Estudos espectroscópicos da série La/Tb	83
3.12.1 Espectro de excitação da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$	83
3.12.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$	83
3.12.3 Espectro de excitação obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$	84

3.12.4 Espectro de emissão obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$	85
3.12.5 Decaimento do nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{DFF})_3$	85
3.12.6 Rendimento quântico de emissão para a série La/Tb	88
3.13 Estudo espectroscópico da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$.....	88
3.13.1 Espectros de excitação da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	88
3.13.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	90
3.13.3 Espectro de excitação obtido a 77 K do $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$	90
3.13.4 Espectro de emissão obtido a 77 K do $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$	91
3.13.5 Decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$	92
3.13.6 Eficiência quântica, rendimento quântico e coeficiente de emissão espontânea da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$	92
3.14 Estudo espectroscópico da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	93
3.14.1 Espectros de excitação da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	93
3.14.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	95
3.14.3 Decaimentos dos níveis emissores $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{DFF})_3$	98
3.14.4 Rendimento quântico da série quaternária	99
3.15 Diagrama de cromaticidade	100
3.16 Difração de Raios-X a partir de luz síncrotron.....	101
3.16.1 Tamanho do cristalito.....	105
3.17 RESULTADOS TEÓRICOS	106
3.17.1 Modelo Sparkle para cálculos de complexos lantanídicos – SMLC/AM1	106
3.17.2 Cálculos dos parâmetros de intensidade teóricos de Judd Ofelt	109
4 Considerações finais.....	112
5 Perspectivas futuras.....	114
REFERÊNCIAS.....	116
Apêndice A	128
APÊNDICE B	131

Resumo

Vários estudos do ponto de vista experimental sobre complexos lantanídicos revelaram características, como estabilidade térmica em torno de 500 °C e inércia química, que eram só observadas em sólidos inorgânicos. A partir destas características vem sendo desenvolvido modelos teóricos para explicar qual fenômeno físico ou químico estão envolvidos nesta classe de compostos de coordenação. A luminescência também revela comportamentos interessantes como a eficiência da transferência de energia da parte orgânica para os íons lantanídeos. Portanto, os objetivos deste trabalho foram a preparação, a caracterização e o estudo da luminescência de compostos de difenilfosfinatos de lantânio ativados pelos íons cério, európio e térbio trivalentes. Os seguintes compostos foram preparados i) $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; ii) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; iii) $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$;iv) $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, onde x varia de 0,002 a 0,50, y varia de 0,01 a 0,10 e z de 0,01 a 0,10. Os difenilfosfinatos de lantanídeos formam pós brancos, cristalinos, insolúveis nas Condições Normais de Temperatura e Pressão e são química e termicamente estáveis. Algumas diferenças entre o ácido difenilfosfínico e os compostos sintetizados foram reveladas através da espectroscopia vibracional na região de absorção do infravermelho: i) nos espectros de infravermelho, o desaparecimento do modo vibracional P-OH e os deslocamentos da absorção das ligações P-O para regiões de energias menores evidenciaram a complexação. Pela análise dos difratogramas de raios-X e resultados de simulação foram propostos os sistemas cristalinos hexagonal e cúbico.

Os complexos sintetizados quando excitados através da banda do ligante apresentam emissões fortes na região do visível que dependem da concentração dos íons ativadores. Nas análises dos espectros de emissão de luminescência do $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ foi observado variações das relações de intensidades das bandas referentes ao íon Eu(III), a presença de dois ou mais sítios de simetria, sendo um deles com centro de inversão. Os tempos de vida dos estados excitados dos níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_4$ dos íons európio e térbio respectivamente, das séries binárias, ternárias e quaternárias foram ajustados a decaimentos de primeira e segunda ordem com valores na faixa de 1,34-6,74 e 0,14-12,00 milisegundos para os complexos de Eu(III) e Tb(III) respectivamente. Combinando-se os resultados das medidas de tempo de vida e espectros de luminescência, foi proposto um mecanismo para o processo de emissão através das misturas de sítios de alta e baixa simetria, e recobrimentos entre os níveis $^7\text{F}_j$ e a banda do estado tripleto do ligante. A partir de evidências espectroscópicas foi proposto dois sítios pontuais de simetria que resultam em

duas fases cristalinas. O diagrama de cromaticidade das séries La/Eu, La/Tb e La/Ce/Tb mostrou cores predominantes vermelha, verde e vermelha respectivamente. Para a série quaternária o composto que teve uma mistura de cores mais homogênea e próxima da região da luz branca foi o $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$, quando excitado a 273 nm, com cor de emissão verde clara. Os valores de rendimento quântico são altos relacionados a vários outros tipos de complexos no estado sólido, sendo candidatos potenciais para aplicação como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz. A geometria otimizada pelo Modelo Sparkle para o $\text{La}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3:\text{Eu}$ estimou um polímero de coordenação, com ponte entre os íons La(III) e Eu(III) hexacoordenados através dos oxigênios bidentados do ligante. Os parâmetros de intensidade experimentais e teóricos de Judd-Ofelt para os $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ obtidos através de parâmetros do Modelo Simples de Recobrimento e do Modelo Sparkle foram comparáveis a sistemas inorgânicos.

Abstract

Several studies of the experimental point of view on lanthanides complexes revealed characteristics, such as thermal stability of around 500 ° C and chemical inert, which were only observed in solid inorganic. From these characteristics has been developed theoretical models to explain which physical or chemical phenomena are involved in this class of compounds of coordination. The luminescence also reveals interesting behaviors such as energy transfer efficiency from the organic ligand for the lanthanide ions. Therefore, the aims of this work were the preparation, the characterization, and the luminescence study of compounds of cerium, europium, and terbium ions activated by lanthanide diphenylphosphinates. The following compounds were prepared: i) $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; ii) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; iii) $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; v) $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, where x ranges from 0.002 to 0.50, y varies from 0.01 to 0.10, and z from 0.01 to 0.10. The lanthanide diphenylphosphinates give rise to white crystalline powders, usually insoluble under standard conditions of temperature and pressure, showing thermal and chemical stability. Some differences between the diphenylphosphinic acid and the synthesized compounds were unveiled InfraRed Spectroscopy: i) in the IR spectra the disappearance of the P-OH vibrational mode and the red shift observed for the P-O bond evidenced the complex formation. The hexagonal and cubic crystalline systems were proposed by X-ray diffractometry and simulation results.

When excited at the ligand absorption region, the complexes gave rise to a strong emission at the visible region, which was dependent on the concentration of activators. The photoluminescence spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ evidenced variations in the relationship of intensities for the Eu (III) ion emission bands, which indicate the presence of two or more symmetry sites, being one of them endowed with an inversion center.

The excited state lifetime for the binary, ternary, and quaternary series related to the $^5\text{D}_0$ and $^5\text{D}_4$ levels of europium and terbium ions, were adjusted to first and second order decays with values in the range 1.34 - 6.74, and 0.14-12.00 miliseconds for the Eu(III) and Tb(III) complexes, respectively.

An emission mechanism was proposed by combining the results of the lifetime measurements and luminescence spectra. The emission process would result from the mixture of high and low symmetry sites, with some overlap between $^7\text{F}_j$ levels and the

ligand triplet state bandwidth. Two symmetry sites were proposed based on the spectroscopy evidence, which means two crystalline phases. The color diagram of La/Eu, La/Tb, and La/Ce/Eu series showed the red, green, and red as the prevailing colors, respectively. In the quaternary series, the compound $\text{La}_{0.79}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.10}\text{Tb}_{0.10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ gave rise to a more homogeneous mixture of colors. The $\text{La}_{0.79}\text{Ce}_{0.01}\text{Eu}_{0.10}\text{Tb}_{0.10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ compound, when excited at 273 nm, showed an emission near the white light region with light green emission. The high quantum yield values are related to other types of complexes in the solid state, potential candidates for application as Light Molecular Conversion Devices. The geometry optimized by the Sparkle Model for the $\text{La}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3:\text{Eu}$ compound suggested a coordination polymer with a bridge coordination between the La(III) and Eu(III) ions hexacoordinated through bidental oxygens of the ligand. The experimental and theoretical intensity Judd-Ofelt parameters for $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ estimated from the Simple Overlap Model and the Sparkle Model were comparable to inorganic systems.

Introdução

Nas últimas décadas, a procura por Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) baseados em Compostos de Coordenação de Lantanídeos, principalmente Európio e Térbio, com suas interessantes propriedades fotofísicas, tem sido uma área muito explorada na Química Inorgânica (LEHN, 1990; BÜNZLI; FROIDEVAUX; FIGUET, 1995). Este interesse consiste na possibilidade de uso potencial de complexos como mini lasers (WEBER, 1979), sensores em química biológica (SABBATINI et al., 1991; PIETRASZKIEWICZ; KARPIUK; ROUT, 1993) materiais luminescentes (BLASSE; GRABMAIER, 1994), sondas luminescentes (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989), detectores solares (SÁ et al., 2001), luminóforos para lâmpadas fluorescentes (RONDA, 1995) e dispositivos eletroluminescentes (FU et al., 2008; ZHANG et al., 2008).

Estes DMCL envolvem três fenômenos no processo de conversão de energia: i) uma absorção intensa na região espectral do Ultravioleta próximo (UV) pelo ligante, ii) uma eficiente transferência de energia do ligante para o metal, iii) e subseqüentemente uma emissão na região espectral do visível com bandas intensas e finas das transições $4f - 4f$ dos íons lantanídeos (LEHN, 1990). Este processo integral é chamado de efeito antena e depende essencialmente das características estruturais dos complexos formados.

Do ponto de vista químico estes complexos devem ser não higroscópicos, termodinamicamente estáveis e cineticamente inertes, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (SÁ et al., 2000).

Em nosso grupo de pesquisa, iniciou-se os estudos de complexos de európio com ligantes fosfinóxidos aril substituídos, do tipo $\text{Eu}(\text{R}_3\text{PO})_4 \text{A}_3$ (onde $\text{A}=\text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^- e $\text{R}=\text{fenil e/ ou benzil}$) (NOVO, 1987), no qual a coordenação se faz através do grupo fosforila, onde os radicais substituintes exibem papel fundamental nos processos de absorção e transferência de energia $\text{R}_3\text{PO} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (NOVO et al., 1988). Entretanto, este sistema tem higroscopicidade significativa, que impede sua utilização como DMCL. Na tentativa de explorar as características deste tipo de ligante, mas procurando resolver o problema da labilidade cinética, escolheu-se um sistema análogo que fosse inerte cineticamente, como é o caso dos difenilfosfinatos de lantanídeos ($\text{Ln}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$), que tem como ligante o ânion do ácido difenilfosfínico ($\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2$) (Figura 1), Ln representa os lantanídeos. Sendo assim, na tentativa de encontrar compostos com as

características citadas acima, iniciou-se com INNOCENTINI (INNOCENTINI; STUCCHI; MASSABNI, 1996) o estudo dos difenilfosfinato de európio.

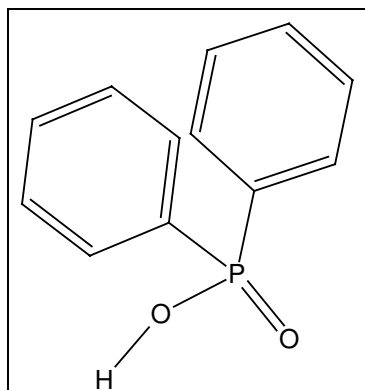


Figura 1 - Estrutura molecular do ácido difenilfosfínico($\text{HO}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).

Estes compostos de terras raras já tinham sido relatados por DUNSTAN E VICENTINI (1975), pelo interesse na separação e purificação de terras raras, sendo assim foi descrita a síntese de toda a série lantanídica e a caracterização através da Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) e da Difração de Raios-X (DRX), propondo tratar-se de uma série isomórfica de fórmula geral $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Neste contexto, a luminescência do difenilfosfinato de európio foi relatada por BEL'TYOKOVA et. al. (1989). Estes pesquisadores propuseram que o poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} teria a forma de um octaedro.

Através do método proposto por INNOCENTINI (1996), deu-se continuidade ao estudo e foram obtidos difenilfosfinatos de lantanídeos em forma de pó, tanto nominalmente puros quanto dopados com európio e térbio, e estudou-se as propriedades estruturais e espectroscópicas. Ainda neste contexto, por simulação de geometria do poliedro de coordenação ao redor do íon európio propôs-se um prisma de base trigonal (STUCCHI et al., 1998). Os resultados revelaram propriedades químicas e fotoluminescentes interessantes para uso em DMCL. Ainda nestes estudos, para melhor compreensão das propriedades ópticas, diluiu-se o európio em matriz de difenilfosfinato de gadolínio $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, e a partir da espectroscopia de luminescência observou-se a ocorrência de mais de um sítio de simetria, sendo pelo menos um destes com centro de inversão (SCARPARI; STUCCHI, 2001).

A partir destes trabalhos, deu-se início aos estudos das propriedades luminescentes de $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (La/Eu), $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (La/Tb) (ABREU; STUCCHI; SCARPARI, 2000; 2002a; e 2002b) e $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$

(FRANCISCO; STUCCHI; ABREU, 2006) para avaliar também os efeitos da matriz nas propriedades luminescentes espectrais dos íons ativadores.

A partir do conjunto de resultados disponíveis dos compostos binários La/Eu e La/Tb, resolveu-se sintetizar e caracterizar compostos de fórmula $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ com concentrações variáveis (x, y e z) dos íons Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} visando a obtenção das emissões azul, vermelha e verde respectivamente. Procurou-se então entender melhor as propriedades espectroscópicas, as evidências de estruturas poliméricas, a ocorrência de mais de um sítio puntual, os processos de transferência de energia e rendimento quântico destes sistemas.

Deste modo, esta tese apresenta esforços de unir a parte experimental através de um conjunto de técnicas mais a espectroscopia de luminescência, e uma parte teórica desenvolvida através dos Modelo Simples de Recobrimento (MALTA, 1982) e Modelo Sparkle (ANDRADE et al., 1998; ROCHA, et al., 2004).

Esta tese consiste de quatro capítulos, onde descrevemos as sínteses dos difenilfosfinatos de La(III)–Eu(III); La(III)–Tb(III); La(III)–Ce(III)–Eu(III); La(III)–Ce(III)–Eu(III)–Tb(III), a caracterização e as propriedades destes compostos.

- No capítulo 1 apresentaremos alguns fundamentos sobre materiais luminescentes, íons lantanídeos, os complexos formados, a determinação do rendimento quântico, a modelagem e os cálculos dos espectros de absorção, dos parâmetros de intensidade das transições eletrônicas.
- No capítulo 2 descreveremos o procedimento experimental das sínteses dos compostos propostos, métodos de caracterização e análise, detalhes experimentais das medidas de rendimento quântico e cálculos dos parâmetros de intensidade experimentais.
- No capítulo 3 apresentaremos os resultados e discussões dos dados experimentais das caracterizações, como a determinação dos espectros eletrônicos teóricos de absorção, o rendimento quântico e os parâmetros de intensidades de Judd – Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).
- No capítulo 4 serão apresentadas as considerações finais do trabalho realizado e perspectivas futuras sobre os difenilfosfinatos de lantanídeos.

Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Sintetizar e caracterizar os compostos binários: $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; sendo Ln= Eu e Tb; $x = 0,50; 0,20; 0,10; 0,05; 0,010, 0,002$; ternários $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, sendo $x = 0,05$ e $0,01$; e quaternários $\text{La}_{0,99-x-y}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_x\text{Tb}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, sendo que x e y variam de $0,01$ a $0,1$.
- Estudar as propriedades luminescentes dos complexos sintetizados.
- Determinar teoricamente a geometria dos complexos e a eficiência da transferência de energia ligante – íon lantanídeo.
- Determinar o rendimento quântico, a eficiência quântica e parâmetros de intensidade dos compostos de európio para compará-los com os valores determinados teoricamente.
- Obter um composto de coordenação que emita na região espectral do azul, verde e vermelho, e reunindo-se essas misturas de cores, emita na região branca quando excitado no ligante.

Capítulo 1

1.1 Os íons lantanídeos

Os lantanídeos ou lantanóides (Ln) (ROCHA FILHO; CHAGAS, 1999) constituem uma série de elementos da tabela periódica (Fig. 1.1) com números atômicos (Z) que variam do lantânio (Z = 57) ao lutécio (Z = 71), e também podem ser classificados como terras raras, entre os quais se inclui o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21). As configurações eletrônicas dos elementos lantanídeos relativas à estabilidade energética correspondem a $[\text{Xe}]4f^{N-1}5d^16s^2$ associada ao semi-preenchimento da subcamada $4f^N$ (N varia de 1 a 7) e $[\text{Xe}]4f^N6s^2$ associado ao preenchimento da $4f^N$, onde N varia de 8 a 14 (MOELLER, 1973).

Os íons lantanídeos (Ln^{3+} ou Ln(III)) tem o estado de oxidação (+3) como o mais estável termodinamicamente e com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$, tanto no estado sólido como em solução (JONES, 2002). O estado de oxidação (+2) se encontra em todos os íons desta série, mas estes íons em solução ou em complexos podem ser facilmente oxidados para (+3). No estado de oxidação (+4), temos cério, térbio, praseodímio e neodímio encontrados em sólidos inorgânicos com estabilidade termodinâmica nas CNTP (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Estes íons Ln(III) apresentam caráter de ácidos duros, segundo os conceitos de PEARSON (1968), assim se coordenam preferencialmente a bases duras que contenham oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Figura 1.1 - Tabela periódica resumida - série dos elementos lantanídeos ou lantanóides Cério, Praseodímio, Neodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio, Lutécio.

1.2 Compostos de coordenação de lantanídeos

Os compostos de coordenação dos lantanídeos podem ser formados a partir de reações químicas que envolvam um ou mais ligantes orgânicos com sais de terras raras. Podendo ser obtido um complexo quelato ou polímero de coordenação. As definições de composto de coordenação quelante e polímero de coordenação seguem as atribuições de JONES (2002) e JANIÁK(2003) respectivamente. Compostos de coordenação quelantes são quando átomos do ligante efetuam uma ligação coordenada ao mesmo átomo metálico (JONES, 2002). Polímeros de coordenação são compostos que se estendem “infinitamente” em uma, duas ou três dimensões via ligações metal-ligante em ponte com caráter “mais ou menos” covalente. O ligante deve ser um grupo orgânico em ponte. Estes polímeros são conhecidos também como redes de coordenação metalorgânicas ou estruturas metalorgânica com ligações mais ou menos covalente entre metal e ligante e também com outras interações (ligação de hidrogênio, eletrostática, de van der Waals, π - π stackings) (JANIÁK, 2003).

Os números de coordenação destes complexos podem variar de 6 a 12, tanto no estado sólido como em solução (JONES, 2002).

À medida que o ligante interage na esfera de coordenação dos íons Ln (III), os níveis eletrônicos originados dos orbitais $4f$ dos Ln^{3+} são ligeiramente afetados pelo campo externo do ligante apresentando um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos. Isto ocorre porque nos íons Ln^{3+} , exceto La^{3+} , os orbitais $4f$ são considerados internos e estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais externos $5s^2 5p^6$. Deste modo, nos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis dos complexos lantanídicos se observam bandas estreitas e de baixa intensidade (LEE, 1997). Essas bandas apresentam caráter complexo em função do grande número de níveis eletrônicos (Fig. 1.2). Sendo assim os estados de energia dos íons lantanídeos são originados devido à quebra de degenerescência da configuração $4f^N$ em virtude da interação intereletrônica, do acoplamento spin – órbita e do campo ligante.

A partir disto, observam-se muitas propriedades químicas e físicas semelhantes ao íon livre (JONES, 2002), e fortes evidências de caráter predominantemente iônico das ligações íon Ln(III)–ligante.

A partir deste fato, a ausência da direcionalidade das interações entre o Ln^{3+} e o ligante, faz com que o número de coordenação e a geometria destes complexos sejam determinados principalmente pelo tamanho do íon central e pelas características do

ligante. Estas características podem ser a conformação energética, o tamanho, a natureza das cargas dos grupos doadores e as interações entre estes grupos (LEE, 1997).

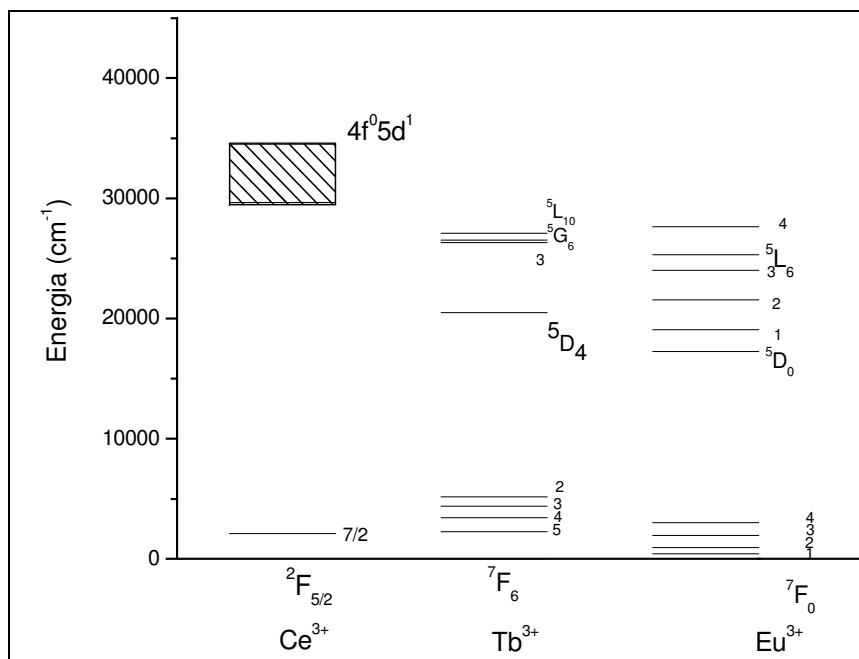


Figura 1.2 - Diagrama de níveis de energia, apresentados para níveis de Ce(III), Eu(III) e Tb(III) adaptado do livro Materials Luminescent - BLASSE; GRABMAIER, 1994.

1.3 Efeito antena

O termo “efeito antena” foi proposto por LEHN (1990) para denominar o processo de conversão de radiação UV em luz visível via a seqüência absorção, transferência de energia intramolecular e emissão (luminescência) utilizando um ou mais ligantes (absorvedores) e íons Ln^{3+} distintos (emissor) representados nas Figuras 1.3 e 1.4. Deste modo, tornou-se possível obter conversão de luz com alta eficiência e intensidade, superando ao mesmo tempo os baixos coeficientes de absorção das transições $4f - 4f$ dos íons $\text{Ln}(\text{III})$ e a baixa eficiência quântica de emissão dos ligantes. A eficiência deste processo é regida por três etapas:

- A absorção da radiação UV pelo ligante (antena), seguida de processos de decaimento não radiativos internos, populando os estados excitados tripleto desta molécula.
- A transferência de energia dos estados excitados do ligante para os níveis $4f$ do íon Ln^{3+} .

- A emissão da radiação pelo íon Ln(III), competindo com processos de decaimento não radiativos.

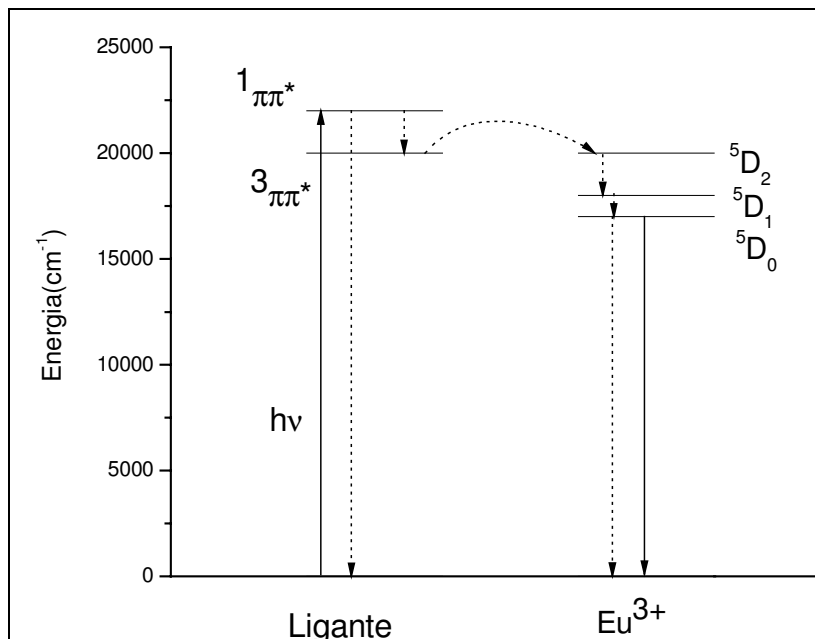


Figura 1.3 - Mecanismo do efeito antenna – seta contínua – processo radiativo, seta pontilhada – processos não radiativos; não foram inseridas algumas transições por questão de simplificação, mostrando a interação do ligante com o íon európio. Adaptado do artigo SABBATINI et al., 1991.

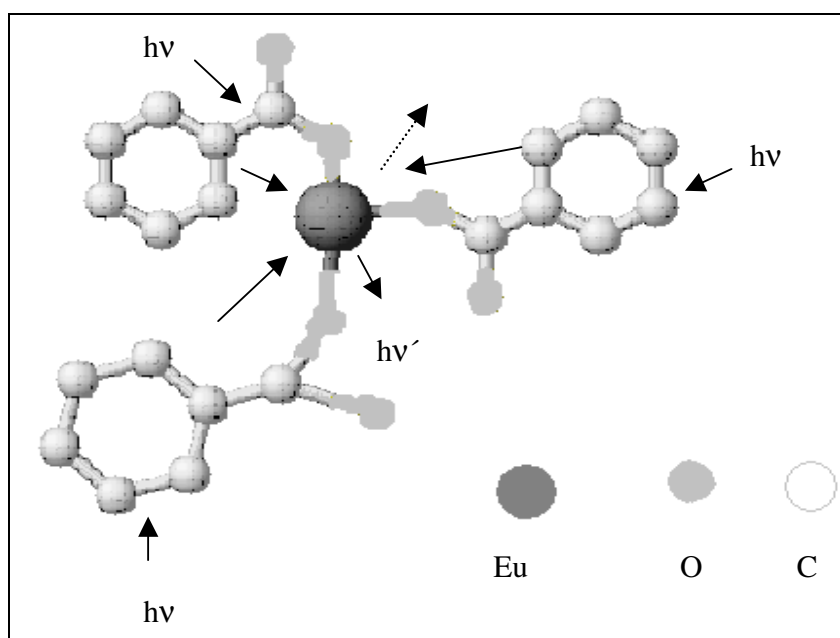


Figura 1.4 - Molécula de trifenilcarboxilato de európio (WANG et al., 2006) simulando o efeito antenna; $h\nu$ é a energia de excitação, $h\nu'$ energia de emissão; processos radiativos – seta contínua; processo não radiativo – seta pontilhada, os hidrogênios estão ocultos na molécula para simplificação.

1.4 Fundamentos teóricos para lantanídeos

1.4.1 O íon lantanídeo livre (WYBOURNE, 1965; CONDON; SHORTLEY, 1976)

O tratamento teórico para interpretar o comportamento dos elétrons em orbitais $4f$ do íon Ln (III) livre são por expressões da mecânica quântica.

A descrição do operador Hamiltoniano (H) não relativístico, onde N elétrons com carga nuclear Ze , sendo Z o número atômico do átomo, e a carga elementar do elétron i sob o átomo e p o momento linear, supondo que a massa nuclear m é considerada infinita, fica:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

O primeiro termo na equação 1.1 refere-se à energia cinética de todos os elétrons, o segundo a energia potencial de todos os elétrons no campo elétrico do núcleo, e o terceiro a repulsão intereletrônica ou potencial repulsivo coulômbico entre o par de elétrons i e j . Para resolver esta expressão necessita-se usar o método da aproximação do campo central (WYBOURNE, 1965) assumindo que: (i) cada elétron move-se independentemente e (ii) cada elétron move-se num potencial ou campo esféricamente simétrico. O potencial é dado por $(-U(r_i)/e)$, tendo r_i como a distância do elétron ao núcleo. Deste modo, o Hamiltoniano do campo central (H_0) pode ser escrito como:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \quad (1.2)$$

O H_0 pode ser resolvido por coordenadas polares na forma da função de onda:

$$\Psi = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{H_z}(\Theta, \phi) \quad (1.3)$$

A função de onda é o produto das funções radial $R_{nl}(r)$ e harmônico esférico $Y_{H_z}(\Theta, \phi)$, e os níveis de energia são altamente degenerados. Sendo n o número quântico principal, l o número quântico azimutal, ϕ e Θ os ângulos em relação à geometria espacial dos orbitais em torno do átomo. Esta degenerescência pode ser removida por efeitos de perturbação. Deste modo, as propriedades dos elétrons numa subcamada não preenchida foram consideradas desde que elétrons em orbitais preenchidos não contribuem para a estrutura eletrônica dos níveis de baixo recobrimento.

Portanto, para elétrons $4f$, a perturbação resultante foi obtida através da subtração das expressões 1.1 e 1.2, originando na expressão 1.4:

$$H - H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

Na expressão 1.4 o primeiro termo desloca todos os níveis igualmente de uma dada configuração eletrônica. O segundo termo representa o Hamiltoniano (H_c) da repulsão intereletrônica dos pares de elétrons, onde i e j são elétrons à distância r um do outro:

$$H_c = \sum_{i<j}^N \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (1.5)$$

A partir disto, introduzem-se os operadores

$$L = \sum_i l_i \quad (1.6)$$

$$S = \sum_i s_i \quad (1.7.)$$

onde l_i e s_i são os operadores dos momentos angular e spin respectivamente do elétron i .

O H_c está em diagonal com L e S compatibilizando os autoestados com autovalores L e S na forma $^{2S+1}L_J$, conhecido como acoplamento de Russel-Saunders ou acoplamento L_i - S . Sendo $|L-S| \leq J \leq L+S$, J o número quântico do momento angular total, L e S são os números quânticos de momento angular e de spin respectivamente.

Para permitir as correções relativísticas no Hamiltoniano, foi introduzido o Hamiltoniano da interação spin – órbita (H_{SO}):

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) l_i s_i \quad \text{ou} \quad H_{SO} = \xi_{nl} SL \quad (1.7),$$

sendo ξ o parâmetro spin-órbita,

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r} \frac{dU}{dr}$$

$\xi_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}^2 \xi(r) dr$, tendo c e \hbar ($h/2\pi$) como velocidade da luz e constante de Planck

dividida por 2π , respectivamente.

A interação spin-órbita (H_{SO}) se torna mais importante com o aumento do número atômico do átomo. O H_{SO} é diagonal em J , e os multipletos $^{2S+1}L_J$ são desdobrados em níveis com autovalores $J = L+S, L+S-1, L+S-2, |L+S|$, cada nível em J tem degenerescência $2J+1$.

Todas as perturbações acima somadas geraram o operador Hamiltoniano (H_{IL}) do íon livre do lantanídeo, $H_{IL} = H_0 + H_C + H_{SO}$. Todos estes Hamiltonianos são operadores que comutam com a função de onda do íon livre para gerar a energia que é um autovalor. A magnitude destas interações tem a seguinte ordem $H_0 > H_C > H_{SO}$.

Outras interações como spin-spin, spin-outra-órbita e interação-configuração nos orbitais $4f$ não foram consideradas por serem relativamente fracas em relação aos outros Hamiltonianos.

1.4.2 O íon lantanídeo no campo cristalino

Ao inserir um íon livre Ln(III) com simetria simétrica num ambiente químico, quebra-se a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ imposta pela simetria do meio (BÜNZLI, 1989). Esta perturbação é tratada como interação do campo cristalino (H_{CC}), que funciona como operador de energia potencial o qual descreve a interação entre os elétrons do íon central e as cargas ou dipolos nas posições dos ligantes (BÜNZLI, 1989).

$$H_{CC} = -e \sum_i Y(r_i, \Theta_i, \phi_i) \quad (1.8)$$

Na expressão 1.8, o termo $Y(r_i, \Theta_i, \phi_i)$ é o potencial efetivo no íon central rodeado pelas cargas do ligante e a soma se estende sob todos os elétrons do íon central.

Desta forma temos um novo Hamiltoniano (H_{sis}) do sistema:

$$H_{sis} = H_{IL} + H_{CC} \quad (1.9)$$

A Figura 1.5 ilustra as interações do Hamiltoniano do sistema com os níveis de energia da configuração $4f^6$ do íon európio (JUDD, 1963 e 1998).

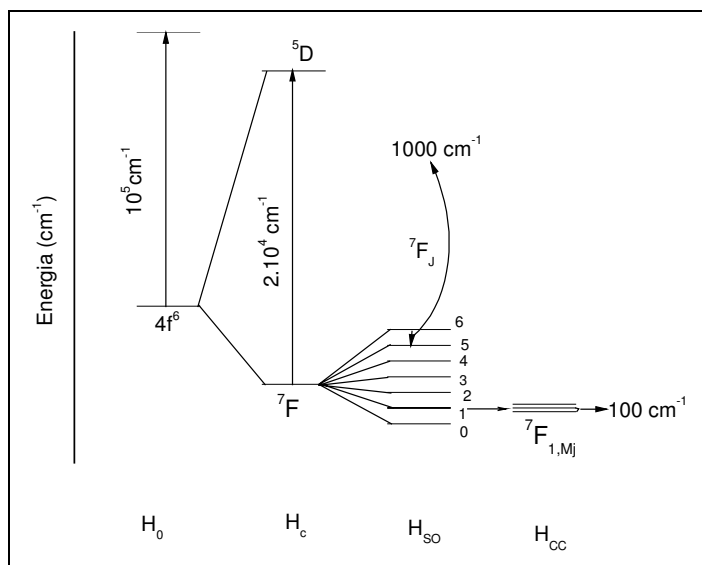


Figura 1.5- Representação das interações dos H_0 , H_c , H_{SO} E H_{CC} . As setas indicam a ordem de magnitude em cm^{-1} (JUDD, 1998).

1.4.3 Desdobramento do campo cristalino

Os desdobramentos dos estados de energia de um íon Ln(III) através do campo cristalino são interpretados através de parâmetros descritos no Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais (*MECP*) (SAEZ; CARO, 1998). O *MECP* considera os ligantes como fonte de potencial eletrostático produzido por cargas pontuais que modificam os orbitais do íon central. Deste modo, consideram-se as interações do íon com suas vizinhanças como puramente eletrostáticas. Descreveremos o *MECP* em termos de campo cristalino (H_{CC}).

No modelo *MECP* os elétrons j dos ligantes estão a uma distância \vec{R}_j do íon Ln(III) (átomo central) com cargas pontuais $g_j e$. Assim, o Hamiltoniano do campo cristalino (H_{CC}) fica da seguinte forma:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.10)$$

Sendo g_j o fator de carga do elétron j do ligante, \vec{r}_i a distância do elétron i ao núcleo do íon Ln (III)

A expressão 1.10 pode ser escrita usando operadores tensoriais de Racah (JUDD, 1962):

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} g_j e^2 \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} \frac{r^k}{R_j^{k+1}} Y_q^{k*}(\Theta_j, \phi_j) Y_q^k(\Theta_i, \phi_i) \quad (1.11)$$

Onde r^k são consideradas integrais radiais tabeladas (FREEMAN; DESCLAUX, 1979), $Y_q^{k*}(\Theta_j, \phi_j)$ e $Y_q^k(\Theta_i, \phi_i)$ são harmônicos esféricos do ligante e do íon lantanídeo respectivamente. As quantidades k e q chamadas de “rank” (sendo $q = -k, -k+1, \dots, k$) nos quais seus valores dependem da simetria do campo cristalino ao redor do íon lantanídeo e das regras de triangularidade (PRATHER, 1961).

Agrupando todos os termos referentes aos ligantes da equação 1.11, descrevemos os parâmetros do campo ligante, γ_q^k :

$$\gamma_q^k = C_q^k(i) \sum_j \frac{g_j e^2}{R_j^{k+1}} \quad (1.12)$$

Onde $C_q^{(k)}$ são operadores de tensores irredutíveis de Racah, relacionados com harmônicos esféricos Y_q^k já mostrados na expressão 1.11, (JUDD, 1962; PEACOCK,

1975). Sendo: $C_q^{(k)} = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_q^k$

Substituindo-se os termos do ligante na expressão 1.11 por γ_q^k , temos a expressão 1.13:

$$H_{CC} = \sum_{i,k,q} \gamma_q^k r_i^k C_q^{(k)}(i) \quad (1.13)$$

Considerando-se os estados de energia pelo formalismo de Dirac $|\alpha SLJM_J\rangle$ temos:

$$\langle \alpha' SL'M_J | H_{CC} | \alpha SLM_J \rangle = \sum_{k,q} \gamma_q^k \langle \alpha' SL'J'M_J | \sum_i r_i^k C_q^{(k)}(i) | \alpha SLJM_J \rangle \quad (1.14)$$

M_J representa o número quântico para efeitos Stark e Zeeman (SOFTLEY, 1994) e α significam todos outros números quânticos. Os números quânticos com acento estão no estado excitado de um nível de energia gerado num grupo pontual (Tabela 1.1).

Deste modo, considerando-se que todos os elétrons $4f$ do Ln(III) sejam equivalentes, estes terão a mesma parte radial:

$$|\alpha SLJM\rangle = |R_{nl}(r)\rangle |\beta SLJM\rangle \quad (1.15),$$

sendo $R_{nl}(r)$ a parte radial,

Assim a expressão 1.14 é reescrita como:

$$\langle \alpha' SL'M_J | H_{CC} | \alpha SLM_J \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle \beta' SL'J'M_J | \sum_i r_i^k C_q^{(k)}(i) | \beta SLJM_J \rangle \quad (1.16)$$

Onde $B_q^k = \gamma_q^k \langle nl | r^k | nl \rangle$

Assim o Hamiltoniano do campo cristalino fica simplificado:

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (1.17)$$

Tabela 1.1 - Número de sub-níveis de um grupo pontual versus J (BÜNZLI, 1989).

Simetria	J=0	1	2	3	4	5	6
Icosaedro	Sub-níveis = 1	1	1	2	2	3	4
Cúbico ¹	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ²	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal ³	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal ⁴	1	2	4	5	7	8	10
Baixa ⁵	1	3	5	7	9	11	13

¹ O_h, O, T_d, T_h, T; ² D_{6h}, D₆, C_{6v}, C_{6h}, C₆, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D₃, C_{3v}, S₆, C₃;

³ D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C₅, D₅; ⁴ D_{4h}, D₄, C_{4h}, C₄, D_{2d}, S₄; ⁵ D_{2h}, D₂, C_{2v}, C_{2h}, C₂, C_s, S₂, C_i

1.4.4 Obtenção dos parâmetros de campo cristalino

Considerou-se na expressão do Hamiltoniano do Campo Cristalino (H_{CC}) que os elétrons i são equivalentes. Portanto supõe-se que todos os estados de energia tenham a mesma dependência radial. Levando-se em conta estes fatos, a obtenção dos estados energéticos reais de um sistema atômico pelo método de RACAH (1942) é calculada através dos elementos de matriz do H_{CC} .

Partindo-se da expressão:

$$H_{ij} = \langle l^N \alpha S L M_J | H_{CC} | l^N \alpha' S' L' J' M_J' \rangle \quad (1.18),$$

onde H_{ij} representa o operador Hamiltoniano em cada nível energético.

A aplicação do teorema de WIGNER–ECKART (SAEZ; CARO, 1998) nos fornece:

$$H_{ij} = \sum_{k,q} B_q^k \langle l^N \alpha S L' J' M_J' | U_q^{(k)} | l^N \alpha S L M_J \rangle \langle l || C^{(k)} || l' \rangle \quad (1.19)$$

Onde l^N representa a configuração eletrônica do íon em estudo, e $U_q^{(k)}$ o operador tensorial irreduzível dos elementos de matriz reduzidos

$\langle l || C^{(k)} || l' \rangle$ $C^{(k)}$ Elemento de matriz reduzida que contém a dependência do elemento de matriz com a natureza dos elétrons

A dependência do elemento de matriz reduzida com a configuração é dada por:

$$\langle l || C^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Onde $\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ é o símbolo 3-j de WIGNER

A aplicação do teorema de WIGNER-ECKART nos permite desdobrar a matriz do H_{CC} em um produto de termos dependentes de M_J (que é variável) e dos termos não dependentes de M_J e que estão contidos no elemento de matriz reduzida.

$$\langle l^N \alpha' SL' J' M_J \uparrow U_q^{(k)} \mid l^N \alpha SLJ M_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \langle l^N \alpha SLJ \parallel U^{(k)} \parallel l^N \alpha' SL' J' \rangle \quad (1.20)$$

O elemento matriz reduzido será dado por outra expressão na qual a dependência sobre J através do símbolo 6-j é removida:

$$\langle l^N \alpha' SL' J' \uparrow U_q^{(k)} \mid l^N \alpha SLJ \rangle = (-1)^{S+L+J-k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle l^N \alpha' SL' \parallel U^{(k)} \parallel l^N \alpha SL \rangle \quad (1.21)$$

Onde $\begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix}$ é o símbolo 6-j de Wigner-Eckart

$\langle l^N \alpha' SL' J' \uparrow U_q^{(k)} \mid l^N \alpha SLJ \rangle$ é o elemento matriz duplamente reduzido dependente de S e L , tabelados por NIELSON e KOSTER (ARIVALDO, 1987).

O símbolo 3-j e 6-j seguem as condições de triangularidade, e foram tabelados por ROTENBERG (1959) e LANDOLT-BÖRNSTEIN (1968).

O símbolo 3-j segue a regra $|J - J'| \leq k \leq |J + J'|$; $k \leq 2l$ onde k é par, exceto $k=0$ para o H_{CC} , sendo $-k < q < k$ (DIEKE, 1968).

Assim, o cálculo de cada H_{ij} pode ser feito pelo método de operador tensoriais através da expressão geral:

$$H_{ij} = \sum_{q,k} B_q^k (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} \times \langle l^N \alpha' SL' J' \uparrow U^{(k)} \mid l^N \alpha SLJ \rangle (-1)^l [(2l+1)(2l+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Os parâmetros do campo cristalino através do método de operadores tensoriais (JUDD, 1964) são determinados pela diagonalização de pequenas matrizes contendo elementos de matriz de H_{CC} dentro de um estado $^{2S+1}L_J$. As dimensões destas matrizes são determinadas por $(2J+1)(2J+1)$.

1.5 Modelo Simples de Recobrimento (MSR)

O Modelo Simples de Recobrimento (MSR) foi desenvolvido para corrigir discrepâncias entre os parâmetros de campo cristalino experimental e teórico obtidos pelo MECP (MALTA, 1982; AUZEL; MALTA, 1983).

O MSR segue dois postulados: i) a energia potencial dos elétrons d e f , devido a presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante, ii) a carga total em cada região é dada por $-ge\rho$, onde ρ é a integral de recobrimento (módulo) entre o par íon central-ligante (Fig. 1.6).

Assim, no MSR são introduzidos fatores para explicar porque a interação entre um íon Ln(III) e as vizinhanças do ligante não é totalmente eletrostática.

O recobrimento dos orbitais envolvidos nesta interação depende da natureza dos ligantes. Deste modo, o operador Hamiltoniano do campo cristalino fica:

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \frac{-ge^2\rho_j}{|r_i - \vec{R}_j/2\beta_j|} \quad (1.22)$$

Onde ρ_j é a magnitude do recobrimento total entre as funções de onda dos ligantes e os orbitais $4f$ e β é um fator de correção que será definido mais tarde.

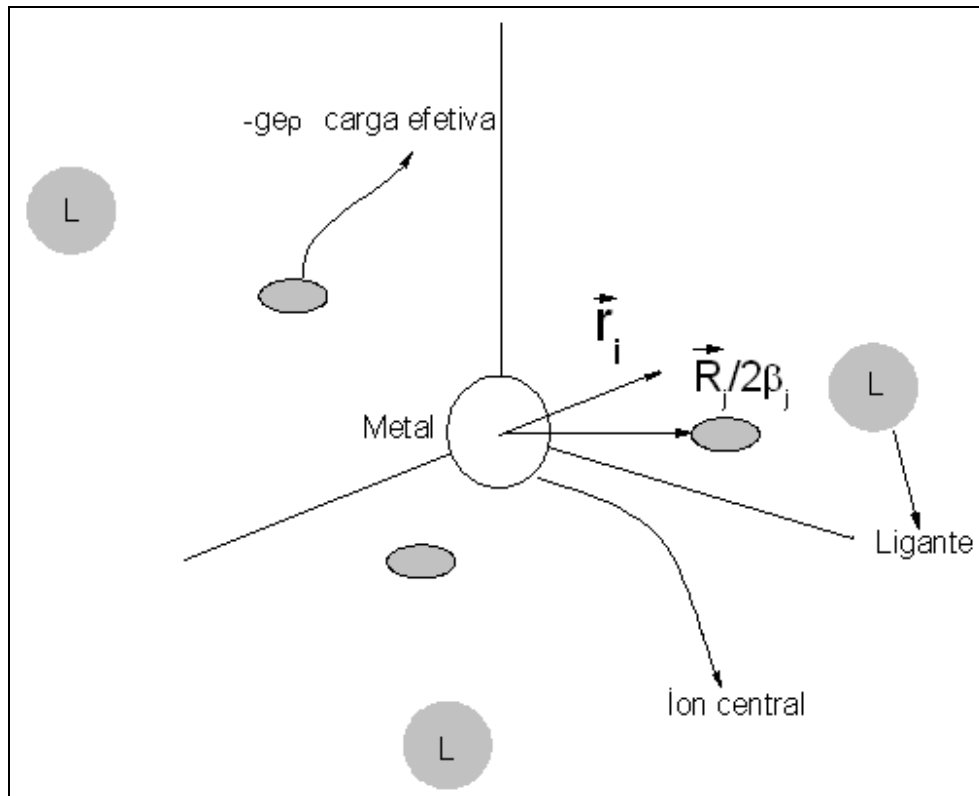


Figura 1.6 - Representação do MSR (MALTA, 1982).

A expressão 1.23 mostra a relação das integrais de recobrimento do ligante e do íon Ln(III)

$$\rho_j = \rho_0 \left[\frac{R_0}{R_j} \right]^\nu \quad (1.23),$$

onde $2,5 < \nu < 5,0$

Os valores de $\nu = 3,5$ e $\rho_0 = 0,05$ foram tabelados para íon Ln(III) (ALBUQUERQUE et. al., 2000).

R_0 é o menor valor entre as distâncias R_j

O potencial H_{cc} é expresso através do teorema da adição dos harmônicos esféricos do seguinte modo:

$$H_{cc} = ge^2 \sum_{k,q,i,j} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \rho_j \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_q^{k*}(\Omega_j) C_q^{(k)}(i) \quad (1.24)$$

Onde $r_{<}^k$ e $r_{>}^{k+1}$ são os valores menor e maior respectivamente de integrais radiais não corrigidas por levar em conta apenas a primeira esfera de coordenação

É necessário separar a parte radial da angular na expressão 1.24, como no MECP (SAEZ; CARO, 1998):

$$\langle nl | H_{CC} | nl \rangle = ge^2 \sum_{k,q,i,j} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \rho_j Y_q^{k*}(\Omega_j) C_q^{(k)}(i) \left[\frac{1}{r_0^{k+1}} \int_0^{r_0} r^k \phi_{nl}^2 r^2 dr + r_0^k \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^{k+1}} \phi_{nl}^2 r^2 dr \right] \quad (1.25),$$

onde ϕ_{nl} é a densidade eletrônica

O conteúdo entre os colchetes na expressão 1.25, pode se resumir na expressão 1.26:

$$\int_0^{r_0} r^k \phi_{nl}^2 r^2 dr \approx \int_0^{\infty} r^k \phi_{nl}^2 r^2 dr = \langle r^k \rangle_{nl} \quad (1.26)$$

Considerando-se que $r_0 = R_j / 2\beta$, seja uma distância próxima da meia distância metal-ligante. Caso o baricentro da região de recobrimento possa não estar em $R_j/2$ se introduz o fator de correção β citado anteriormente.

$$\beta = \frac{1}{1 \pm \rho} \quad (1.27)$$

Os sinais (+) e (-) da expressão 1.27, dependem das relações dos raios do íon central (ic) e do ligante (l). O sinal (+) se aplica quando $r_{ic} > r_l$, um exemplo seria para ligantes que tenham oxigênio e flúor. O sinal (-) se aplica quando for $r_{ic} < r_l$, um exemplo seria os ligantes que tenham cloro.

Assim, fazendo-se uma substituição na expressão 1.22 teremos uma nova expressão para obter os parâmetros do campo cristalino através do MSR:

$$B_q^k(MSR) = \rho(2\beta)^{k+1} B_q^k(MECP) \quad (1.28)$$

Para obtenção dos B_q^k pelo MSR utiliza-se o método de operador tensorial, também utilizado no MECP, pelo mesmo procedimento a partir da expressão 1.21.

A partir de toda descrição feita pelo MSR, podemos chamar o H_{CC} de Hamiltoniano de Campo Ligante (H_{CL}).

1.6 As transições eletrônicas 4f-4f dos íons lantanídeos

A emissão ou absorção de radiação nas regiões espectrais do UV próximo, visível e IV próximo de íons Ln(III) está relacionada às transições radiativas eletrônicas 4f-4f. Essas transições estão associadas à força do oscilador ou probabilidade da

transição P , que pode ser obtida experimentalmente do espectro de absorção através de:

$$P_{EXP} = \frac{2303mc^2}{N\pi e^2} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (1.29)$$

Onde m é a massa do elétron em g, c é a velocidade da luz no vácuo em cm/s, e a carga elementar do elétron em unidades CGS, N o número de Avogadro e ε_i é o coeficiente de absorção molar na banda de energia σ_i (cm⁻¹), P não tem unidade.

O coeficiente de absorção molar ε numa dada transição eletrônica é obtido através lei de Lambert - Beer:

$$\varepsilon = \frac{1}{cl} \log \frac{I_0}{I} \quad (1.30)$$

Onde c é a concentração do íon Ln(III) em mol/10³cm³, l o caminho óptico percorrido no cristal em cm, e $\log(I_0/I)$ é a absorptividade ou densidade óptica.

A expressão teórica 1.31 relaciona a força do oscilador com o coeficiente de emissão ou absorção espontânea A :

$$P = \frac{A mc}{8\pi^2 \sigma^2 e^2} \quad (1.31)$$

Onde A esta em s⁻¹ e σ é a energia média ou baricentro de energia da transição $4f-4f$ em cm⁻¹, também chamada de frequência.

A partir disto, a força de oscilador depende diretamente dos mecanismos das transições envolvidas. Na literatura os mecanismos de dipolo elétrico forçado ou induzido, de dipolo magnético, de quadrupolo e vibrônico regem as transições eletrônicas dos íons Ln (III) Tanto esses mecanismos quanto suas regras de seleção podem ser relaxada (PEACOCK, 1975).

Continuando o desenvolvimento para as transições $4f-4f$, na expressão da força do oscilador experimental podemos detalhar a expressão 1.31:

$$P_{EXP} = P_{DM} + P_{DE} \quad (1.31),$$

onde P_{EXP} , P_{DM} e P_{DE} são as forças do oscilador experimental, de dipolo magnético e de dipolo elétrico respectivamente. As forças do oscilador para transições $f-f$ governadas por dipolo elétrico e dipolo magnético tem valores de 10⁻⁶ (CARNALL; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M., 1977) e 10⁻⁸ (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968) respectivamente.

Retornando à expressão 1.30, a quantidade A é diretamente proporcional a intensidade (I) da transição $4f-4f$:

$$I = AN\hbar\omega \quad (1.32),$$

Onde N é a população do nível eletrônico, ω é a frequência angular da transição $4f-4f$

O coeficiente de emissão ou absorção espontânea dessas transições pode ser obtido por parâmetros de interação entre os orbitais $4f$ do íon Ln (III) e da vizinhança pela expressão 1.33:

$$A = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (1.33)$$

Onde n é o índice de refração do meio na transição do íon Ln(III), S_{DE} e S_{DM} são as forças das bandas das transições de dipolo elétrico e dipolo magnético respectivamente

1.6.1 A teoria de Judd Ofelt – mecanismo de dipolo elétrico forçado

A descrição das intensidades das transições $f-f$ pelo mecanismo de dipolo elétrico num campo cristalino são tratadas pela teoria de Judd - Ofelt que adotaram o modelo estático para acoplamento intermediário (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Essas transições são proibidas quando o operador de dipolo elétrico se transforma em translações submetidas às operações de simetria. Deste modo a transição eletrônica entre estados de mesma paridade anulam a integral do momento de transição (μ). Esse μ está relacionado à frequência da transição da força do oscilador.

Para essas transições serem permitidas, suas regras de seleção precisam ser relaxadas, em que termos ímpares da expansão do campo ligante (H_{CL}) se misturam a configurações de paridade oposta à configuração $4f^N$.

$$H_{CL} = H_{CL(par)} + H_{CL(ímpar)} \quad (1.34)$$

É importante observar que se a diagonalização do Hamiltoniano total H , é restrita a uma base formada pelos estados $\left| (4f^N) \alpha SLJM_J \right\rangle$, devido às regras de seleção de paridade, e o componente ímpar ($H_{(ímpar)}$) não terá nenhum efeito sobre os resultados finais. Este componente ímpar é expresso geralmente como:

$$H_{CL(ímpar)} = \sum_{i,p} \gamma_p^i r_i^t C_p^{(t)}(i) \quad (1.35)$$

Onde r_i é a coordenada radial do elétron i . Os valores de t são restritos pela regras de paridade e de triangularidade envolvendo os orbitais f , d e g , (JUDD, 1962; OFELT 1962). O índice i , em princípio soma todos os elétrons do íon terra rara. Os valores de p dependem da simetria. No caso do H_{CL} ímpar, este é conectado a estados que pertencem a configurações eletrônicas de paridade oposta. Segue que as transições entre níveis $4f$ tornam parcialmente permitida por dipolo elétrico.

Deste modo, o coeficiente de emissão espontânea da expressão 1.33 pode ser obtido através da força da transição de dipolo elétrico (S_{DE}) de um íon Ln(III):

$$S_{DE} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{DE} \langle (4f^N) \Psi' J' \| U^{(\lambda)} \| (4f^N) \Psi J \rangle^2 \quad (1.36)$$

Onde J é o número quântico total do nível emissor, Ω_{λ}^{DE} o parâmetro de intensidade das transições $4f-4f$, $\langle (4f^N) \Psi' J' \| U^{(\lambda)} \| (4f^N) \Psi J \rangle^2$ é o operador tensorial irreduzível tabelado por CARNALL et al. (1977).

Os Ω_{λ}^{DE} (sendo $\lambda = 2, 4$ e 6) também chamados de parâmetros de JUDD-OFELT foram desenvolvidos para conter a parte ímpar do campo ligante e justificar a mistura de paridades (PEACOCK, 1975):

$$\Omega_{\lambda}^{DE} = (2\lambda+1) \sum_{t,p} |B_{\lambda tp}^{DE}|^2 / (2t+1) \quad (1.37)$$

Onde o parâmetro que representa uma parcela do dipolo elétrico forçado $B_{\lambda tp}^{DE}$ da parte ímpar do campo ligante é:

$$B_{\lambda tp}^{DE} = \Xi(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (1.38),$$

onde γ_p^t é descrito do mesmo modo na expressão 1.12, só que para termos ímpares

$$\text{Onde } \Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n,l} \left\{ \begin{matrix} f & 1 & l \\ t & f & \lambda \end{matrix} \right\} \langle f | C^{(t)} | l \rangle \langle l | C^{(t)} | f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \frac{1}{\Delta E(nl)}$$

As quantidades entre $\{ \}$ representam símbolos 6-j, $\langle \rangle$ as integrais radiais, os valores de t e p seguem as regras de seleção e triangularidade dos símbolos 6-j contidos no elemento matriz reduzido $\langle l | C^{(t)} | l \rangle$:

No acoplamento intermediário as regras de seleção contidas na expressão 1.37 são definidas da seguinte forma:

$$\lambda - 1 \leq t \leq \lambda \quad (1.39)$$

$$|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'| \quad (1.40)$$

As regras de seleção que regem o mecanismo de dipolo elétrico forçado são:

$$|\Delta J| \leq 2l; |\Delta L| \leq 6; \Delta S = 0; \Delta I = \pm 1 ;$$

Quando J ou J' é 0, $\Delta J = 0, 2, 4$ e 6 (exceto $0 \leftrightarrow 0$)

Os parâmetros Ω_λ são obtidos fenomenologicamente de resultados de força de oscilador dos espectros de absorção ou coeficiente de emissão espontânea de Einstein dos espectros de emissão apenas para o íon európio (WERTS, 2002).

1.6.2 Mecanismo de dipolo magnético

As transições $f-f$ são permitidas por mecanismo dipolo magnético porque a transição ocorre entre estados de mesma paridade. O operador de dipolo magnético transforma-se como rotações quando submetidas a operações de simetria (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968). Os operadores de momento angular de dipolo magnético em unidades da \hbar são obtidos das seguintes formas:

$$i) \text{ Para } J=J'; \quad \langle \alpha SLJ \parallel L + 2S \parallel g\hbar[J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \rangle \quad (1.41)$$

$$g = 1 + \left\{ \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\}, \text{ onde } g \text{ é um fator giromagnético}$$

$$ii) \text{ Para } J'=J-1;$$

$$\langle \alpha SLJ \parallel L + 2S \parallel \alpha SLJ - 1 \rangle = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+L-S)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{1/2}$$

$$(1.42)$$

$$iii) \text{ Para } J'=J+1;$$

$$\langle \alpha SLJ \parallel L + 2S \parallel \alpha SLJ + 1 \rangle = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{1/2}$$

$$(1.43)$$

A partir dos valores dos operadores, podemos obter a força da banda de dipolo magnético para uma transição de um íon Ln(III). Esta força é convertida em unidades de e^2 :

$$S_{DM} = \frac{1}{4m^2c^2} \left| \langle (4f^N)\Psi'J' \parallel L + 2S \parallel (4f^N)\Psi J \rangle \right|^2 \frac{1}{(2J+1)} \quad (1.44)$$

Onde $\langle (4f^N)\Psi'J' \parallel L + 2S \parallel (4f^N)\Psi J \rangle$ é o operador de dipolo magnético para o íon Ln (III) (REISFELD, 2004)

As regras de seleção regidas para dipolo magnético são:

$$\Delta J \leq 6; \Delta l = 0; \Delta S = 0; \Delta L = 0 \text{ Exceto } 0 \leftrightarrow 0$$

1.6.3 Outros mecanismos para transições f-f

Os mecanismos de quadrupolo e vibrônica são menos usuais nas transições $f-f$ dos íons lantanídeos.

As transições por quadrupolo elétrico possuem força do oscilador da ordem de 10^{-11} , sendo permitidas numa mesma configuração. As regras de seleção para este mecanismo são:

$$\Delta S=0; |\Delta L|\leq 2; |\Delta J|\leq 2$$

O mecanismo para interações vibrônicas considera que as configurações de paridade oposta se misturem dentro da configuração $4f$. A partir deste fato, o mecanismo vibrônico pode contribuir em conjunto com o mecanismo de dipolo elétrico forçado numa transição $f-f$. A força do oscilador do mecanismo vibrônico tem a mesma forma de expressão do mecanismo de dipolo elétrico forçado, portanto segue as mesmas regras de seleção (PEACOCK, 1975).

1.6.4 Mecanismo de acoplamento dinâmico (PEACOCK, 1975.; SÁ et al., 2000)

Na expressão 1.45 temos a contribuição do mecanismo de dipolo forçado e do acoplamento dinâmico para explicar os parâmetros de Judd-Ofelt numa transição $f-f$.

$$B_{\lambda p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma'_p - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (1.45)$$

Onde ΔE é a diferença entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}5d$ e $4f^N$ excitadas e fundamental respectivamente, $\langle r^\lambda \rangle$ é a integral radial, $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos característicos de cada íon, σ_λ são fatores de blindagem.

Na expressão 1.45, o primeiro termo é relacionado ao mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) que depende dos parâmetros de campo ligante γ'_p . O segundo termo é o mecanismo de acoplamento dinâmico (AD) que depende dos fatores de blindagem dos orbitais $4f$ do íon central e dos parâmetros Γ_p^t que estão relacionados à polarizabilidade α_j dos ligantes em suas posições R_j . Os parâmetros do campo ligante par podem ser extraídos do MSR.

$$\gamma_\lambda = (\lambda + 1) \frac{\langle r^\lambda \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2 \quad (1.46)$$

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.47)$$

1.7 Tempos de vida dos estados excitados

Os decaimentos radiativos obedecem, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem ou pseudo primeira ordem, já que a intensidade do decaimento depende da população inicial (DEMAS; CROSB, 1971). Desta forma a taxa que ocorre o decaimento da intensidade de emissão é dada pela expressão 1.48:

$$\frac{dI}{dt} = -kI \quad (1.48)$$

Onde k é a constante de velocidade e I a intensidade num tempo t

Rearranjando e integrando a expressão 1.48, temos $I = I_0 e^{-kt}$, onde I_0 é a intensidade no tempo inicial igual a zero ($t = 0$), e linearizando – a teremos a expressão 1.49:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kt \quad (1.49)$$

Levando-se em conta que a constante está em unidades de s^{-1} (CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961), para determinar o tempo de vida médio τ , utilizamos a relação:

$$\tau = 1/k \quad (1.50)$$

Onde o τ representa o tempo de vida do estado excitado de um nível emissor decair 1/e da população inicial.

1.8 Conceitos gerais para transferência de energia

Uma molécula quando excitada por certo comprimento de onda, o seu estado excitado tende a ser populado e relaxar para o estado fundamental, através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não radiativos (relaxação multifônons, cruzamento inter-sistema, conversão interna, transferência de energia), todos representados na Figura 1.7 (IMBUSCH; HERDERSON, 1989):

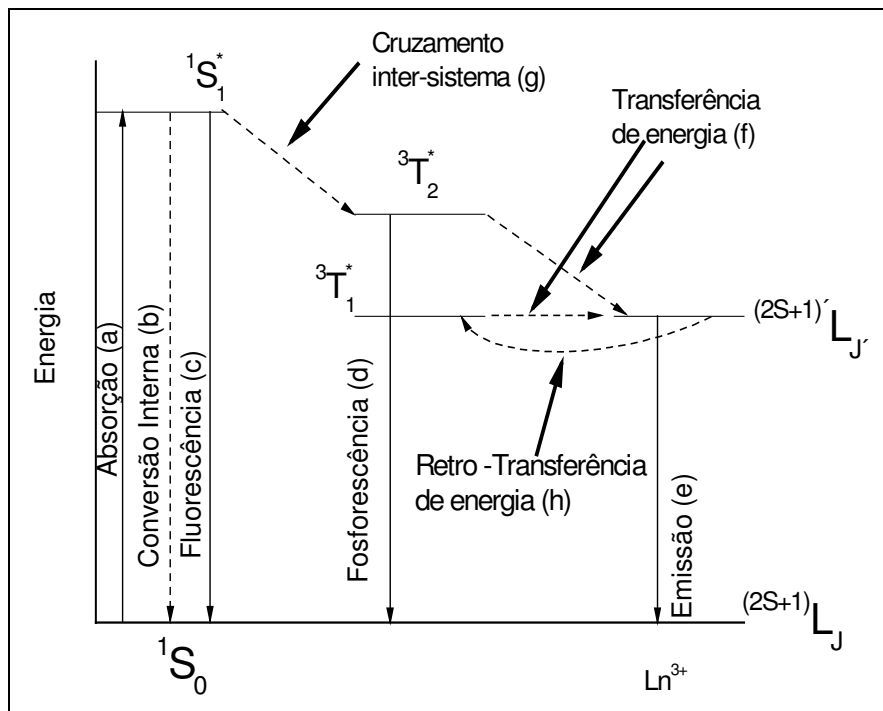


Figura 1.7 - Mecanismos dos processos radiativos (seta contínua) e não radiativos (seta pontilhada), nível $^{2S+1}L_J$ do Ln^{3+} , onde S – número quântico spin total, L número quântico de momento angular total, e J número quântico total, sendo $J = L+S$

Absorção $^1S_0 \rightarrow ^1S_1^*$, (b) Conversão Interna $^1S_0 \leftarrow ^1S_1^*$, (c) Fluorescência $^1S_1^* \rightarrow ^1S_0$, (d) Fosforescência $^3T_2^* \rightarrow ^1S_0$, (e) Emissão $^{(2S+1)}L'_J \rightarrow ^{2S+1}L_J$, (f) Transferência de energia $^{(2S+1)}L'_J \leftarrow ^3T_2^*$, $^{(2S+1)}L'_J \leftarrow ^3T_1^*$, (g) Cruzamento inter – sistema $^3T_2^* \leftarrow ^1S_1^*$, (h) Retro – Transferência de energia $^3T_1^* \leftarrow ^{2S+1}L'_J$. (IMBUSCH; HERDERSON, 1989).

O tempo de decaimento τ de um estado excitado foi definido como o constituinte de componentes radiativos e não radiativos na expressão 1.51:

$$1/\tau = A_T = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (1.51)$$

A_T é o coeficiente total de emissão espontânea ou taxa total de decaimento

A_{RAD} e A_{NRAD} são os coeficientes de emissão espontânea radiativo e não radiativo respectivamente.

A taxa de decaimento não radiativa (A_{NRAD}) é dada pela seguinte expressão (IMBUSCH; HERDERSON, 1989):

$$A_{NRAD} = A_{NRAD}^{MF} + A_{NRAD}^{CI} + A_{NRAD}^{RT} + A_{NRAD}^{TE} \quad (1.52)$$

As siglas das taxas de decaimento não radiativos foram nomeadas como

MF – Multi-Fônon; CI – conversão interna; RT – Retro-Transferência; TE – Transferência de energia

Todos os processos estão sendo descritos na Figura 1.8, exceto o processo não radiativo Multi – fônon que será detalhado.

A taxa A_{NRAD}^{MF} foi baseada no decaimento para um estado vibracional através da criação de fônons, também chamados de quanta de energia (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Esta taxa será menor quanto maior for o número de fônons criados para dissipar a quantidade de energia entre os estados inicial e final da transição não radiativa, conforme a expressão 1.53:

$$A_{NRAD}^{MF} = A e^{-\beta(\rho-2)} \quad (1.53)$$

Onde p é a ordem do processo, sendo definida na expressão 1.54

$$p = \frac{\Delta E}{h\omega_{EF}}, \quad (1.54)$$

ΔE – energia da transição, h – constante de Planck, ω é a frequência vibracional efetiva dos fônons, A e β são constantes fenomenológicas tabeladas com valores de 10^7s^{-1} e 3,5 respectivamente (IMBUSCH; HERDERSON, 1989).

A dependência térmica de A_{NRAD}^{MF} é dada por:

$$A_{NRAD}^{MF}(T) = A_{NRAD}^{MF} (1 + n_{EF}) \quad (1.55)$$

$$n_{EF} = (\exp \frac{h\omega_{EF}}{kT} - 1)^{-1} \quad (1.56)$$

Onde n_{EF} é o fator de ocupação de fônons e k a constante de Boltzmann

As expressões de 1.54 a 1.56 mostram que a dependência térmica do decaimento em íons lantanídeos será menor quanto maior a frequência vibracional, com valores relativamente pequenos para a ordem do processo.

Por outro lado, processos não radiativos como conversão interna e retro transferência foram caracterizados por alta dependência térmica em relação a um decaimento multi – fônon (STRUCK; FONGER, 1991; DONEGÁ et al., 1996). Este fato está relacionado a estes processos, porque estes envolvem estados eletrônicos com “forte” acoplamento vibrônico podendo ser explicado pelos altos valores da constante de HUANG-RHYS (S) (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Isto foi observado no diagrama de coordenada configuracional, que mostra geralmente o cruzamento das parábolas do estado inicial e final ou intermediário com uma energia de ativação alta para que o processo ocorra, necessitando de um auxílio de fônons, sendo chamado também de processo assistido por fônons.

1.9 Transferência de energia em compostos de coordenação

A transferência de energia em complexos de lantanídeos é um dos processos mais indispensáveis no efeito antena (LEHN, 1990) desde que WEISSMAN (1942) fez o primeiro estudo de luminescência em complexos de európio. Deste modo, na literatura foram propostos três mecanismos de transferência de energia do ligante para os íons lantanídeos (CROSBY et al., 1961; KLEINERMAN, 1964; BHAUMIK; EL-SAYED, 1965). Deve-se enfatizar que todos os mecanismos foram descritos após absorção do estado singleto do ligante.

O primeiro mecanismo consiste num cruzamento inter-sistema eficiente do estado excitado singleto $|^1S\rangle$ para o tripleto $|^3T\rangle$ do ligante, e simultaneamente ocorre a transferência de energia do $|^3T\rangle$ para um estado excitado $^{2S+1}L_J (|1\rangle)$ do íon Ln(III) de energia mais baixa (CROSBY et al., 1961).

O segundo mecanismo é a transferência direta de energia do estado excitado singleto para um estado excitado $|1\rangle$ do íon Ln(III) (KLEINERMAN, 1964).

O terceiro mecanismo tem uma transferência de energia do $|^1S\rangle$ para um $|2\rangle$ do íon Ln(III), este transfere para o $|^3T\rangle$ do ligante, que transfere a energia para o estado excitado $|1\rangle$ do íon Ln(III) de mais baixa energia (BHAUMIK; EL-SAYED, 1965).

Os três mecanismos de transferência de energia em compostos de coordenação de íons lantanídeos estão representados na forma esquemática da Figura 1.8.

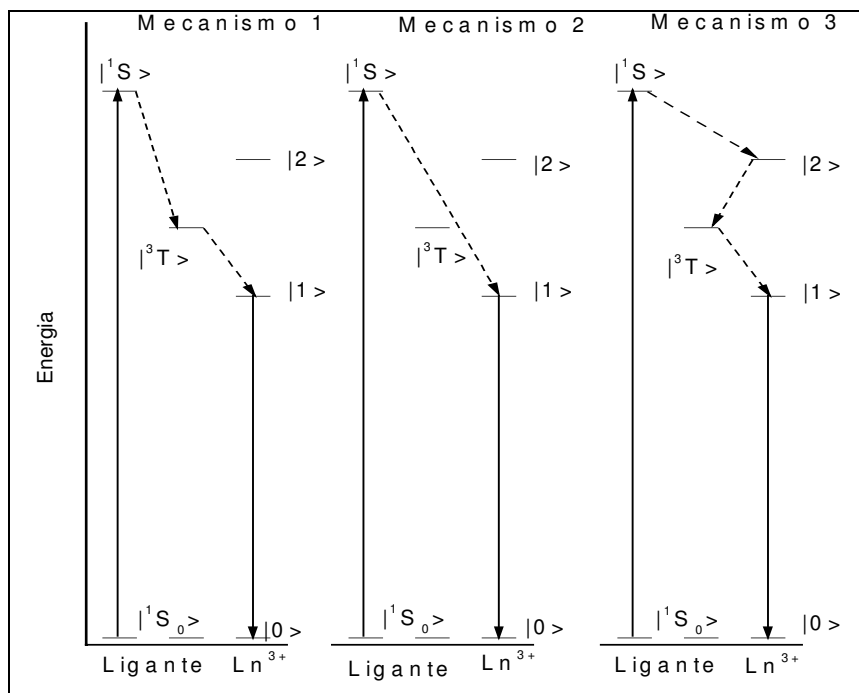


Figura 1.8 – Representação esquemática dos três mecanismos de transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos; seta contínua mecanismos radiativos; seta pontilhada mecanismos não radiativos; os estados de energia $|>$ estão na notação de Dirac.

1.10 Rendimento quântico experimental

Para determinar o rendimento quântico de emissão de sólidos se utiliza métodos primários e secundários para determinação dos rendimentos quânticos absolutos e relativos respectivamente (DEMAS; CROSB, 1971). Deste modo, os métodos secundários utilizam luminóforos padrões cujo rendimento foi previamente determinado por um método primário (GONÇALVES, 1996).

Os métodos primários levam tempo maior para serem realizados, além de serem bastante complicados e sujeitos a erros sistemáticos (devido ao ajuste dos fatores: índice de refração, diâmetro de partículas e fatores geométricos). Desta forma, foram desenvolvidos métodos práticos e rápidos para a determinação de valores de rendimento quântico em função de medidas relativas, permitindo a comparação de grande quantidade de amostras em pouco tempo.

Estes métodos baseiam-se na utilização de padrões (Tabela 1.2) como referências. O padrão precisa ter boas características de emissão, eficiência razoável ou alta, estabilidade térmica, estabilidade termodinâmica, reprodutibilidade no método utilizado, além de ser excitado em regiões espectrais de interesse.

Tabela 1.2 - Alguns luminóforos comerciais e padrões reconhecidos pela National Institute of Standards and Technology – NIST (ALVES JÚNIOR, 1998).

Padrão	Região espectral de emissão	λ_{\max} (nm)	Rendimento quântico (%)	Reflectância(%)
$Y_2O_3:3\% Eu^{3+}$	Vermelho	610	99	27
$GdMgB_5O_{10}:Tb^{3+},Ce^{3+}$ U734	Verde	542	95	5
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	Azul	447	90	11

Todos os padrões da Tabela 1.2 devem ser excitados em 254 nm, pois foram otimizados para lâmpadas fluorescentes ou em comprimentos de ondas de excitação (λ_{exc}) na região do Ultravioleta próximo. Para regiões com λ_{exc} acima de 370 nm, pode ser utilizado como padrão, soluções de rodamina B ou GG fluoresceína, por apresentarem rendimento quântico constante (BRIL; DEJAGER-VEENI, 1976a). Contudo estes padrões não são usados para determinação de rendimentos quânticos de sólidos devido à diferença na geometria do suporte e à variação na intensidade do espectro em função da radiação espalhada (DEMAS; CROSB, 1971).

O método secundário desenvolvido por BRIL e DEJAGER-VEENI (1976b) com exatidão na faixa de 10%, tem sido utilizado para determinar os rendimentos quânticos de emissão dos complexos de lantanídeos, preferencialmente de európio e térbio.

O rendimento quântico e eficiência quântica são utilizados quase que indistintamente como sinônimos, sendo o primeiro utilizado na área de fotoluminescência de luminóforos e materiais inorgânicos (LUMB, 1978).

O rendimento quântico de emissão (q) foi definido como a razão de quanta emitidos por quanta absorvidos e a eficiência quântica, ϕ , como a razão entre o número de fótons emitidos e número de fótons absorvidos por um certo emissor. Ambos são determinados em porcentagens.

Ressaltamos que a utilização de “ q ” para representar rendimento quântico e “ ϕ ” para eficiência quântica, na literatura em geral é justamente o oposto (DEMAS, 1971). A razão para a escolha destes termos está no fato de que em material luminescente inorgânico (exemplo, $Y_2O_3:Eu^{3+}$) não é possível distinguir claramente entre rendimento quântico e eficiência quântica, uma vez que as taxas de transferência de energia dos estados de matrizes hospedeiras para os estados do íon lantanídeo não podem ser determinadas. Além disso, o termo “ q ” está bem consolidado na área de fotoluminescência que envolva materiais inorgânicos. Entretanto, os dois termos têm significados diferentes (ALVES JÚNIOR, 1998)

A expressão 1.57 demonstra como determinar a eficiência quântica:

$$\phi = \frac{A_{RAD}}{A_{TOTAL}} \quad (1.57)$$

onde A_{RAD} = taxa total de decaimento radiativo do estado emissor $^{(2S+1)L_J}$

A_{TOTAL} = taxa total de decaimento do estado emissor $^{(2S+1)L_J}$

Sendo

$$A_{TOTAL} = 1/\tau_{exp} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (1.58)$$

τ - tempo de vida do estado excitado do nível emissor ou tempo de vida do estado excitado experimental

A partir destas definições podemos determinar o rendimento quântico, “ q ” num complexo de lantanídeo. Um exemplo, em um complexo de Eu^{3+} , seria a razão entre o número de fótons emitidos pelo nível 5D_0 do íon európio e o número de fótons absorvidos pelo ligante (ALVES JÚNIOR, 1998):

$$q_{5D_0} = \phi_{5D_0} * \phi_{TE} * \eta_{ABS} \quad (1.59)$$

Onde a eficiência quântica do nível 5D_0 é dada por $\phi_{5D_0} = \frac{A_{RAD}^{5D_0}}{A_{TOTAL}^{5D_0}} = \frac{A_{RAD}^{5D_0}}{\tau_{5D_0}^{-1}}$ (1.60)

A eficiência quântica da transferência de energia é igual a $\phi_{TE} = \frac{A_{TE}}{A_{TOTAL}^{Ligante}}$ (1.61)

η_{ABS} = número de fótons absorvidos

Interpretando-se a expressão 1.59, observamos que o rendimento quântico depende da eficiência quântica, da eficiência da transferência de energia do estado do ligante para o estado emissor do íon ativador e da população de fótons absorvido pelo ligante. A partir deste fato, o rendimento quântico tem valor menor ou igual ao da eficiência quântica.

1.11 Modelo Sparkle

O Modelo Semi-Empírico *SMLC/AMI* (*Sparkle Model for Calculation of Lanthanide Complexes – Austin Model 1*) (ANDRADE et al., 1998) tem sido muito aplicado em complexos de lantanídeos para prever a geometria do estado fundamental e as propriedades espectroscópicas, tais como a posição dos níveis excitados do íon Ln(III), singletos e tripletos do ligante e espectros eletrônicos de absorção do complexo. A partir da obtenção destes valores, pode-se construir equações de taxas que envolvam

mecanismos de transferência de energia para determinar rendimento e eficiência quânticos dos complexos lantanídicos (LEHN, 1990; SABBATINI, 1991).

Neste contexto, o Método Semi-Empírico *INDO* (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) desenvolvido anteriormente ao *Sparkle* por Zerner e colaboradores (DEWAR et al., 1985) foi o precursor para prever a geometria de compostos contendo terra rara, mas este ficou restrito a haletos e sais de lantanídeos. Contudo, a previsão da geometria piramidal de um tri-haleta de cério com a indispensável contribuição dos orbitais *f*, foi a finalidade para concepção de vários métodos que utilizassem íons terras raras, inclusive o *Sparkle*.

A partir deste fato, o *SMLC/AM1* considera que os orbitais *4f* dos íons Ln^{3+} não participem efetivamente da ligação química entre o íon e os átomos da primeira esfera de coordenação em ligantes volumosos, o que pode ser evidenciado pelos baixos valores das integrais de recobrimento associadas a este tipo ligação, de caráter predominantemente eletrostático.

Dessa forma, o íon Ln(III) fica representado por um *sparkle* que corresponde a uma carga pontual indicada pelo seu estado de oxidação sobre um potencial esférico repulsivo eletrostático centrado na posição do núcleo do íon lantanídeo. O *sparkle* foi criado para ser utilizado como contra-íon, criar dipolos simulando o efeito do solvente ou conceber um campo elétrico para o cálculo de polarizabilidade. O modelo *SMLC/AM1* tem sido sucessivamente testado com geometrias experimentais conhecidas para vários complexos de toda série lantanídica, com número de coordenação de 6 a 9, fornecendo excelentes resultados (ROCHA et al., 2004).

CAPÍTULO 2

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

- ✓ Acetato de Sódio (NaCH_3COO) – P.A. 99% - Aldrich
- ✓ Acetonitrila (CH_3CN) – P.A. 98% - Synth
- ✓ Ácido Acético (CH_3COOH) – P.A. 99% - Aldrich
- ✓ Ácido Clorídrico (HCl); $d = 1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ – P.A. 37% (ACS) - Merck
- ✓ Ácido Difenílfosfínico ($\text{HPO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) – P.A. 99% - Aldrich
- ✓ Água Desionizada (H_2O)
- ✓ Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) – P.A. 97% - $d = 1,84 \text{ g/mL}$ - Merck
- ✓ Álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – P.A. - Mallinckrodt (anidro)
- ✓ Borato de Magnésio e Gadolínio – ($\text{GdMgBO}_7:\text{Ce,Tb}$) – FLU-PDR U 734
($\lambda = 540 \text{ nm}$; $q = 95\%$)*
- ✓ Brometo de Potássio (KBr) – P.A. - 99% -Aldrich
- ✓ Diclorometano (CH_2Cl_2) – P.A. 99% - Merck
- ✓ 2,2 Dimetoxipropano ($\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ – P.A. 99% - Aldrich
- ✓ Peneira molecular 1/16''(0,6 K_2O :0,40 Na_2O :1 Al_2O_3 :2,0 \pm 0,1 SiO_2 ;x H_2O) – 3 Å – Aldrich
- ✓ Óxido de Európio (Eu_2O_3) – P.A. 99,999% - Aldrich
- ✓ Óxido de Ítrio dopado com Európio – ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) - FLU-PDR U 719
($\lambda = 610 \text{ nm}$; $q = 99\%$)*
- ✓ Óxido de Lantânio (La_2O_3) – P.A. 99,999% - Aldrich
- ✓ Óxido de Magnésio (MgO) – Pureza Espectral 99% - Aldrich
- ✓ Etilenodiaminotetracetato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$) – Titriplex® em solução 0,1 mol/L - Merck
- ✓ Indicador Alaranjado de Xilenol($\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}$) em solução sólida de KBr (5%)

* Os luminóforos padrões foram doados pela Philips Lighting, Deurne/Maarheeze Holanda.

2.2 Compostos sintetizados com suas respectivas legendas

Tabela 2.1 – Nomes dos complexos sintetizados.

Composto	Fórmula	Designação da série
A1	$\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
A2	$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
A3	$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
A4	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
B1	$\text{La}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
B2	$\text{La}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
B3	$\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
B4	$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
B5	$\text{La}_{0,99}\text{Tb}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
B6	$\text{La}_{0,998}\text{Tb}_{0,002}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Binário
C1	$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Ternário
C2	$\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,050}\text{Eu}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Ternário
C3	$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Ternário
D1	$\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Quaternário
D2	$\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,050}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Quaternário
D3	$\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,010}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Quaternário
D4	$\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Quaternário
D5	$\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	Quaternário

DFF – Difenilfosfinato

$[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]$ pode ser substituído por DFF.

(C_6H_5) ou (Ph) - fenil

A1 a A4, B1 a B6 e C1 – séries binárias $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, porque envolvem dois íons trivalentes metálicos; $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}$ ou Tb , podendo ser representada por La/Eu , La/Tb e La/Ce

C2 e C3 – série ternária $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ que envolve três íons trivalentes metálicos

D1 a D5 - série quaternária $\text{La}_{1-(x+y+0,01)}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_x\text{Tb}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ porque envolve quatro íons trivalentes metálicos.

Os símbolos x e y são os coeficientes estequiométricos dos compostos.

2.3 Sínteses dos compostos

Equipamentos utilizados durante as sínteses foram:

Microbureta de pistão METHRON HERIZAU

Balança analítica Mettler AE 240.

Bomba de vácuo TECNAL TE 058

Centrífuga FAMEM.

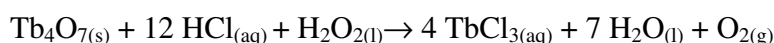
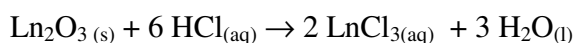
Vidrarias: béqueres, erlenmeyer.

2.4 Metodologia

2.4.1 Obtenção das soluções de cloreto de cério(III), európio(III), lantânio(III) e de térbio(III)

Em três béqueres separados foram dissolvidas massas previamente calculadas dos óxidos de európio (Eu_2O_3), lantânio (La_2O_3) e térbio (Tb_4O_7), em quantidades estequiométricas de solução de ácido clorídrico 1,0 mol/L, a quente (em torno de 80 - 90 °C) com agitação magnética. O ácido foi adicionado lentamente até dissolução completa do óxido. Após a dissolução, o excesso de ácido foi eliminado com sucessivas adições de 1 mL de água desionizada. No caso do Tb_4O_7 foram adicionadas quinze gotas de água oxigenada 30 volumes para redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} . As evaporações de arraste de ácido foram repetidas até o pH da solução atingir a faixa de 4 a 5.

A equação geral que descreve o processo de dissolução:



Após o preparo dessas soluções nos mesmos béqueres, foram adicionadas sucessivas alíquotas (1 mL) de etanol, até a troca definitiva da água pelo álcool.

No caso do cério, uma massa de cloreto de cério hexahidratado foi dissolvida diretamente em quantidade estequiométrica de etanol em um béquer sob agitação magnética. Deste modo, foram preparadas soluções estoques etanólicas de cloreto de lantanídeos (III) com 1 mol/L.

2.4.2 Titulação complexométrica dos cloretos lantanídicos

A determinação dos íons lantanídeos nos cloretos foi feita por titulação complexométrica. Preparou-se uma solução de cloreto em balão volumétrico de 50 mL, retirou-se uma alíquota deste e dilui - se de modo a obter concentração próxima de

0,005 mol/L de lantanídeo. Desta nova solução, adicionou-se 20 mL de solução tampão de acetato de sódio/ácido acético pH igual a 6,0 e cerca de 1 mg do indicador (metalocrômico) alaranjado de xilenol à 5% em KBr. Após estes procedimentos, titulou-se esta solução com EDTA 0,01 mol/L. O ponto de viragem foi a mudança da cor violeta para amarela. Para cada solução preparada de cloretos de lantanídeos foram feitas três titulações.

2.4.3 Obtenção dos difenilfosfinatos de lantanídeos

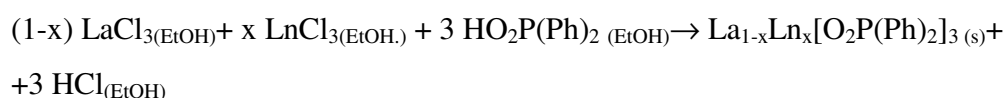
Preparou-se uma solução do ácido difenilfosfínico, dissolvendo-se o ligante na menor quantidade possível de etanol com ligeiro aquecimento.

As soluções etanólicas do ligante e dos íons lantanídeos foram aquecidas a $40 \pm 1^\circ\text{C}$ e misturadas sob agitação até a formação de um precipitado branco, na proporção ligante/metal igual a 4 para 1. Este precipitado foi separado por centrifugação (52 rpm) e lavado em banho de ultra-som (~2 min.) por duas vezes em etanol tratado com peneira molecular. Deixou-se secar por 24 horas em dessecador contendo sílica e cloreto de cálcio. Depois secou-se por duas horas em pistola de Abderhalden, carregada com cloreto de cálcio anidro, à temperatura de ebulição do etanol.

A síntese foi planejada para obtenção de dois gramas de composto.

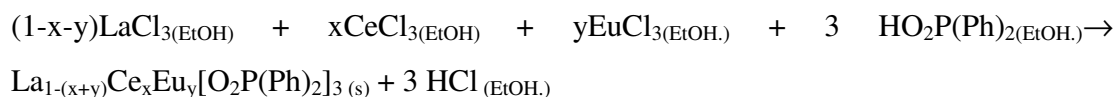
Reações envolvidas:

Complexação para composto binário



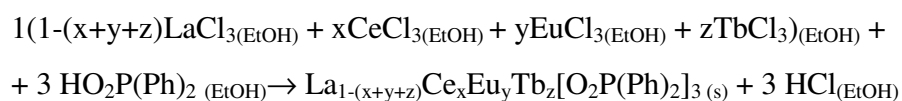
Sendo Ln = Ce, Eu ou Tb; x depende da estequiometria do composto sintetizado (ver legenda)

Complexação para composto ternário



Sendo Ln = Ce e Eu ; x, y depende da estequiometria do composto sintetizado (ver legenda)

Complexação para composto quaternário



Sendo Ln = Ce, Eu ou Tb; x, y e z depende da estequiometria do composto sintetizado (ver legenda)

2.5 Caracterização

2.5.1 Análise elementar de carbono e hidrogênio

As análises das porcentagens de carbono e hidrogênio dos complexos foram feitas no Microanalisador CE Instruments EA 1110. Colocou-se de 2 a 5 mg das amostras em cápsula de estanho a qual inseriu-se em uma coluna cromatográfica para combustão.

2.5.2 Espectrometria de Emissão Atômica – Plasma Indutivamente Acoplado

Os complexos das séries binárias (La/Eu e La/Tb) foram dissolvidos em ácido nítrico/ácido perclórico concentrados na proporção 3:1 com ligeiro aquecimento durante uma hora, produzindo soluções com concentrações de 30 ppm dos íons metálicos (La(III), Eu(III) e Tb(III)).

Os padrões dos metais foram preparados dissolvendo os óxidos de lantânio, európio e térbio (recém calcinados à 900 °C) com 3 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido perclórico, respeitando a proporção 3:1, de modo que as concentrações dos metais estivessem em torno de 800 ppm. Após o preparo destas soluções padrões estoque, foram retiradas alíquotas para preparo de soluções em torno de 80 ppm.

As soluções padrões foram utilizadas no Espectrômetro de emissão atômica Thermo Jarrel Ash Iris/Ap Duo para se obter uma curva analítica, respeitando-se o limite de detecção de cada íon metálico. As soluções das amostras foram introduzidas neste equipamento e após a obtenção das medidas, estas foram comparadas com a curva analítica obtida através dos padrões.

2.5.3 Teste de solubilidade

Foi adicionado 0,1 mg dos complexos sintetizados e 3,0 mL de solvente orgânico ou das soluções de ácidos e base (Tabela 2.2), num tubo de ensaio. Este tubo foi agitado a temperatura ambiente durante dez minutos e colocado em repouso por uma hora. No caso das soluções de ácidos e base, o tubo de ensaio foi aquecido até 100 °C. Observa-se o comportamento a temperatura ambiente e a quente.

Tabela 2.2 - Solventes e soluções utilizados.

Solvente(s)	Volume (mL)
H ₂ O	3,0
C ₂ H ₅ OH	3,0
CH ₃ OH	3,1
CH ₃ CN	3,1
CH ₂ Cl ₂	3,1
CH ₃ CN/ H ₂ O	1,5/1,5
C ₂ H ₅ OH/ CH ₃ CN	1,5/1,5
CH ₃ OH/H ₂ O/CH ₃ CN	1,0/1,0/1,0
HCl 5 mol/L	3,0
H ₂ SO ₄ 5 mol/L	3,0
NaOH 5 mol/L	3,0

2.5.4 Densidade dos compostos sólidos

Foi utilizado o Picnômetro Micromeritics Accupyc 1330, carregado com hélio gasoso. Pesou-se uma quantidade da amostra em balança analítica com erro relativo de $\pm 10^{-5}$ g. Essa massa foi transferida para o porta-amostra de teflon do picnômetro, e foram feitas dez medidas de volumes com gás hélio. As medidas foram feitas à taxa constante de 0,0050 psig/min.. Calculando-se a média deste volume, e tendo a massa constante, chegou-se a densidade média dos compostos.

2.5.5 Análises térmicas

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (ATD) dos complexos foram realizadas no equipamento SDT 2960 TA Instruments sob atmosfera de ar sintético (50 mL/min) e velocidade de aquecimento de 10°C/min utilizando de 2 a 10 mg em cadinho de alumina. As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) dos complexos foram feitas no equipamento DSC 2910 Modulated DSC TA Instruments sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min utilizando de 5 a 7 mg em panelinha de alumínio.

2.5.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região Espectral do Ultravioleta - Visível (UV-Vis)

O espectro de absorção na região do UV-Vis do ligante em solução etanólica de concentração de 10^{-5} mol/L foi obtido no Espectrofotômetro Perkin Elmer UV/Vis Lambda 14P, colocando-se 10 mL do analito em cubetas de quartzo. Foi utilizado como referência 10 mL de etanol.

Os espectros de reflectância difusa dos complexos sólidos foram obtidos no Espectrofotômetro Cary UV-vis NIR 500, utilizando-se 3 mg em porta amostra preto circular de 7 mm de diâmetro por 2,5 mm de profundidade. Os compostos MgO e La₂O₃ foram utilizados como padrões de reflectância para correção da linha base dos espectros de reflectância difusa.

2.5.7 Difração de Raios-X pelo método do pó

Os difratogramas dos complexos sintetizados foram obtidos com a radiação K α do Cu, fendas 0,2/6,0 mm, na faixa de 4 a 70°, passo de 0,02°, nos Difrátômetros Rigaku com anôdo rotatório RINT 2000 e Siemens D5000. Uma pequena quantidade (em torno de 1 mg) das amostras na forma de pó foi inserida na cavidade ($\phi = 2$ mm por 1 mm de profundidade) do porta amostra de vidro (diâmetro de 4 cm), e prensada para obtenção de superfície lisa.

2.5.8 Difração de Raios-X por Luz Síncrotron

Foram obtidos difratogramas de alguns complexos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando o Difrátometro Huber de 4+2 círculos da linha XRD1, com as condições experimentais apresentadas na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 - Condições experimentais para operação do experimento

Fendas divergência/recepção	LNLS/ Linha XRD1
Passo	Monocromador: dois cristais: Si (111) e Si(333). O primeiro cristal é refrigerado e o segundo é sagital
Tempo/s	0,02
Voltagem e corrente no filamento	Controlado pelo monitor de feixe direto
Fendas divergência/recepção	115,88 μ rad
λ / Å	1,67345
,Faixa/ °	2,5 – 90

Para obtenção das medidas de alguns complexos das séries binárias no LNLS, foram inseridos em torno de 3 mg numa cavidade (3 mm de diâmetro por 2 mm de profundidade) de um porta amostra de poliestireno, no qual não foi preciso prensar.

2.5.9 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do IV do ligante e dos complexos foram obtidos com uso da técnica das pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) no Espectrômetro Nicolet Impact 400, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Usou-se em torno de 1 mg dos complexos e 10 mg do KBr, que foram prensados por 10 toneladas em um suporte específico, até a formação de uma pastilha transparente.

2.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas de alguns complexos foram realizadas no Microscópio Jeol JSM 1330. Foi adicionado 0,01 g do composto em 50 mL de etanol num béquer, que foi desagregado com uso de ultra-som até a formação de uma suspensão. Em seguida foi gotejada esta suspensão sobre uma lâmina de vidro colada em um suporte metálico de 1 cm de diâmetro. Neste suporte foi depositado um filme fino de ouro metálico através de um *sputtering* (BAL-TEC-SCD 50) de corrente contínua. Após o depósito, foi feita uma varredura que gerou as micrografias.

2.5.11 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de luminescência dos complexos binários, ternários e quaternários foram obtidos no Espectrofluorímetro Fluorolog Spex 212L, com lâmpada contínua de Xenônio de 450W, monocromador duplo SPEX 1680. A emissão dispersa foi detectada por uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu refrigerada por um sistema Peltier. O registro e processamento do sinal (radiação) foram feitos através da interface Spectralink ligada ao computador. Os espectros de luminescência foram obtidos à temperatura ambiente (296 K) colocando-se as amostras pulverizadas em suportes metálicos com cavidade (dimensões de 70 x12 mm, por 2 mm de profundidade). Os espectros de alguns compostos das series binárias, e do complexo de Gadolínio foram feitos a temperatura de 77 K. Estes compostos foram colocados e empacotados em tubo de quartzo imerso em Nitrogênio líquido num frasco Dewar com janela de quartzo. O

porta amostra e o tubo de quartzo foram bombardeados por radiação ultravioleta que provém da lâmpada de Xenônio.

Utilizou-se filtros de corte colocados na entrada dos monocromadores de emissão para cada situação. Ajustou-se as fendas dos monocromadores para obter máxima resolução e relação sinal/ruído. As radiações (sinal) das emissões foram coletadas a $22,5^\circ$ do feixe incidente (radiação da lâmpada de Xe) em relação à face frontal da superfície da amostra.

Nos espectros de emissão, as intensidades e a variação da sensibilidade do detector com o comprimento de onda foram corrigidas utilizando-se curva de correção (*mcorrect*) que acompanha o programa do equipamento. Em alguns espectros obtidos foi usado para correção o software matemático Origin 5.0. Nos espectros de excitação a correção foi feita dividindo o espectro obtido pelo da lâmpada nas mesmas condições experimentais.

2.5.12 Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado e Espectroscopia Resolvida no Tempo

As medidas de tempo de vida dos níveis excitados 5D_0 (complexos com Eu^{3+}), e 5D_4 (complexos com Tb^{3+}) foram feitas à temperatura de 298 K. As medidas de tempo de vida do ligante (complexo de Gd^{3+}) e de alguns complexos das séries binárias foram feitas a 77 K. O procedimento de preparo das amostras foi semelhante aos espectros de excitação e de emissão, respeitando-se a temperatura das medidas.

Os espectros resolvidos no tempo para a série binária que contém európio foram obtidos com tempos de atrasos de 0, 8 e 15 milisegundos à temperatura de 298 K.

O Fosforímetro SPEX modelo 1934 D equipado com lâmpada pulsada de Xenônio EG& GFX-265 de potência de 50 W e 5J/pulso, acoplado ao Espectrofluorímetro citado no item anterior foi utilizado para as medidas temporais. As medidas de tempo de vida do estado excitado do ligante foram realizadas em Fosforímetros do mesmo modelo na Universidade de São Paulo – Laboratório de Terras Raras na cidade de Ribeirão Preto e Laboratório dos Elementos do Bloco f na cidade de São Paulo.

2.5.13 Metodologia para determinação de rendimento quântico

2.5.13.1 Escolha do padrão

As referências (brancos) geralmente utilizadas são sólidos de Na_2SO_4 ou MgO com grau espectroscópico. Essas referências devem possuir uma reflectividade próxima de 100%, ou seja, ser um espalhador ideal que não absorva nenhuma radiação na região espectral do UV, Visível e IV próximo.

2.5.13.2 Fixação de geometria

As fendas foram ajustadas para garantir a incidência do feixe de luz apenas na amostra. Foram fixadas as fendas de excitação e emissão em 0,3 mm. O compartimento da amostra foi configurado do mesmo modo, tanto para a amostra quanto para a referência. Deste modo, as áreas dos sólidos terão parâmetros fixos. Para as medidas de reflectância difusa e emissão, o ângulo de coleta foi de $22,5^\circ$ em relação ao feixe de luz incidente sob a face frontal da superfície da amostra.

2.5.13.3 Controle de granulometria

A granulometria da amostra e da referência devem ser semelhantes. O tamanho do pó interfere significativamente na intensidade da curva de reflexão difusa.

Portanto, fixou-se um comprimento de onda de luz incidente λ_{inc} maior que os comprimentos de luz emitidos da amostra, onde não ocorra emissão, e variou-se o monocromador de emissão dentro de um intervalo pequeno, no qual o λ_{inc} está presente. Obteve-se, nesse caso, a curva de reflexão difusa em relação ao λ_{inc} para a amostra e referência. Para as amostras dos complexos e MgO foi fixado 715 nm para o controle da granulometria dos sólidos.

2.6 Determinação de rendimento quântico de emissão pelo Método Relativo

As medidas baseiam-se em obter espectros de reflectância difusa e de luminescência dos padrões e da amostra.

O rendimento quântico q_x da amostra é determinado pela comparação com o rendimento quântico do luminóforo padrão q_p , como mostra a expressão abaixo:

$$q_x = \left[\frac{(1 - r_p)}{(1 - r_x)} \right] * \left[\frac{(\Delta\phi_x)}{\Delta\phi_p} \right] * q_p \quad (2.1)$$

Onde r_p e r_x são as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão e pela amostra respectivamente; $\Delta\phi_x$ e $\Delta\phi_p$ são os fluxos totais de fótons para a amostra e para o padrão, e q_p é o rendimento quântico do padrão.

Pode-se observar que a expressão 2.1 é equivalente a:

$$q_x = \frac{\eta_x}{\eta_p} = \frac{\eta_{o(p)}}{\eta_{o(x)}} \frac{\eta_x}{\eta_p} \frac{\eta_p}{\eta_{o(p)}} \quad (2.2)$$

Onde η_x e $\eta_{o(x)}$ são as populações normalizadas da amostra nos estados excitado e fundamental respectivamente, e η_p e $\eta_{o(p)}$ são populações normalizadas do padrão nos estados excitado e fundamental respectivamente.

Pela expressão 2.2 se observa que as medidas relativas nos dão valores absolutos. Os valores de r_p , r_x , $\Delta\phi_x$ e $\Delta\phi_p$ são obtidos para o mesmo comprimento de onda de excitação, mesma largura da fenda (excitação e emissão). Granulometria, espessura da camada do pó ($\cong 2$ mm) e orientação geométrica no suporte, garantindo uma maior reprodutibilidade nas medidas. Este método tem erro relativo de $\pm 10\%$.

2.7 Diagrama de cromaticidade

As coordenadas do diagrama de cromaticidade dos compostos sintetizados foram determinadas através dos espectros de emissão de luminescência. A Figura 2.1 mostra como foram subdivididas as cores de emissão. Utilizou-se as áreas do espectro de 420 nm até 710 nm. Os valores de \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} correspondem as cores espectrais vermelha, verde e azul respectivamente, também chamados de sistema *tristimulus* pela Comissão Internacional de l'Eclairage (Iluminação) e foram determinados pelas relações:

$$\bar{x}(\lambda) = \int_0^{\infty} I(\lambda)x(\lambda)d\lambda \quad (2.3)$$

$$\bar{y}(\lambda) = \int_0^{\infty} I(\lambda)y(\lambda)d\lambda \quad (2.4)$$

$$\bar{z}(\lambda) = \int_0^{\infty} I(\lambda)z(\lambda)d\lambda \quad (2.5)$$

Sendo $I(\lambda)$ a área da banda que compreende a região espectral de interesse,

\bar{x} é o intervalo da região espectral do vermelho (cores amarelo, laranja e vermelha) entre 575 e 700 nm

\bar{y} é o intervalo da região espectral do verde (cores verde e azul) entre 495 e 575nm

\bar{z} é o intervalo da região espectral do azul (cores azul e violeta) entre 420 e 500nm

Após as determinações de \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} , as coordenadas (x, y e z) que representam as cores ou misturas de cores são determinadas e comparadas com padrões comerciais utilizados em tubos de raios catódicos. Utilizou-se as expressões para as coordenadas:

$$x = \frac{\bar{x}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (2.6)$$

$$y = \frac{\bar{y}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (2.7)$$

$$z = 1 - (x + y) \quad (2.8)$$

As determinações das coordenadas foram realizadas através do software Spectra Lux 1.0 Trial (SANTA-CRUZ; TELES, 2003).

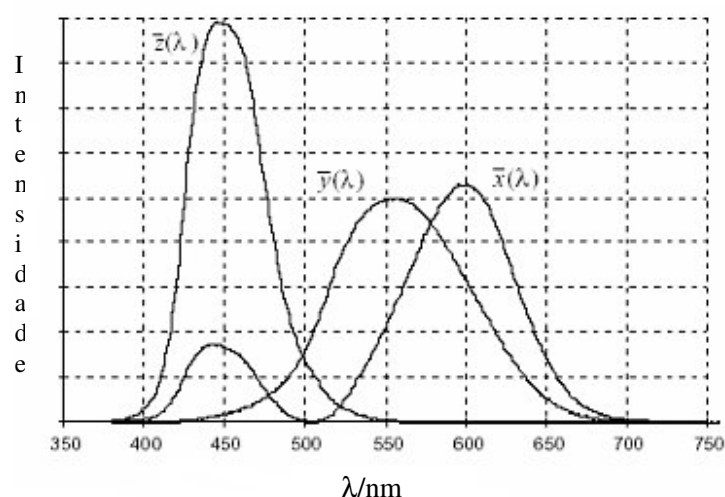


Figura 2.1– Espectro de emissão representativo– variações dos *tristímulus* com os comprimentos de onda.

A curva de variação de \bar{y} é igual a curva internacional de luminosidade espectral relativa. Uma cor F seria representada simbolicamente pela expressão

$$\bar{F} = \bar{x}R + \bar{y}G + \bar{z}B \quad \text{onde R(red), G(green) e B(blue)}$$

Os cones do olho possuem três aparelhos distintos relativos ao vermelho (R), ao verde (G), e ao azul (B). Cada um desses aparelhos possui uma sensibilidade luminosa em função do comprimento de onda. As sensibilidades espectrais desses aparelhos coincidem com os trístimulus-padrão \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} . O olho humano seria grosseiramente

comparado a três fotocélulas sensíveis, respectivamente , ao vermelho, ao verde e ao azul (MOREIRA, 1999).

Iluminando-se simultaneamente as três fotocélulas com luz composta, os fluxos fotoelétricos particulares corresponderiam às perceptividades fundamentais do olho para essa cor composta. Deste modo, obteríamos a cor branca quando as três sensibilidades fundamentais fossem igualmente excitadas (MOREIRA, 1999).

2.8 Determinação dos parâmetros de intensidade de Judd e Coeficiente de emissão espontânea de Einstein

A partir das expressões teóricas desenvolvidas no primeiro capítulo, procurou-se desenvolver equações para obter os parâmetros de intensidades das transições $4f-4f$ e coeficiente de emissão espontânea.

A intensidade de emissão, I , de uma dada transição é proporcional à superfície à curva de emissão: $I = -h\omega A_{RAD}N$, onde $-h\omega$ é a energia da transição e N , a população do nível emissor e A_{RAD} é o coeficiente de emissão espontânea da parte radiativa. Considerando que as emissões do íon európio partem do nível 5D_0 , podemos a partir dos espectros de luminescência calcular os parâmetros de intensidades, Ω_λ (sendo $\lambda = 2, 4$ e 6). No caso do íon európio trivalente usa-se as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Ω_2) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Ω_4) respectivamente, tomando como referência a transição permitida por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ por não sofrer influência do campo ligante (WERTS, 2002). O Ω_6 não foi calculado porque a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ localizada na região do Infravermelho não foi medida.

Assim, depois dos desenvolvimentos das expressões 2.9 a 2.16, extraímos das áreas das curvas das bandas nos espectros de emissão dos complexos de európio as informações para obtemos as quantidades físicas.

$$\frac{S_{0J}}{S_{01}} \cdot \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \cdot A_{01} = A_{0J} \quad (2.9)$$

$$A_{0J} = A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} = A_{RAD} \quad (2.10)$$

$$A_{TOTAL} = \frac{1}{\tau_{EXP}} \quad (2.11)$$

$$A_{TOTAL} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (2.12)$$

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma_{01}^3 \quad (2.13)$$

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (2.14)$$

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2,33 \cdot 10^8 \cdot \sigma_{02}^3 \cdot \chi} \quad (2.15)$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{1,66 \cdot 10^8 \cdot \sigma_{04}^3 \cdot \chi} \quad (2.16)$$

J varia de 1 a 4 na expressão 2.9

S_{0J} e S_{01} são as áreas bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ respectivamente.

σ_{0J} e σ_{01} – baricentros das bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ respectivamente em cm^{-1}

A_{0J} – coeficiente de emissão espontânea da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$

τ_{EXP} – tempo de vida experimental

A_{RAD} – coeficiente de emissão espontânea radiativo

A_{NRAD} – coeficiente de emissão espontânea não radiativo

$\chi = n(n^2+2)2/9$ é o fator de correção de Lorentz,

n - o índice de refração do meio igual a 1,5 (ALBUQUERQUE et al., 2000; ALBUQUERQUE, 2004) e $J= 2$ a 4

η - eficiência quântica

2.9 Espectros de absorção eletrônico teóricos

No programa Hyperchem 7.0, desenhou-se a estrutura desejada a partir de evidências experimentais, no qual usou-se como hipótese que os íons lantanídeos estavam ligados ou não por pontes através do oxigênio. A partir do método HyperMM+ simulou-se cálculos de campo de força de mecânica molecular o qual forneceu coordenadas cartesianas dos átomos da molécula em relação ao seu centro de massa, que foram transformadas em novas coordenadas em relação ao átomo de lantanídeo, tendo a molécula um sistema estável com um mínimo de energia.

Na segunda etapa, as planilhas obtidas no Hyperchem foram introduzidas no programa ZINDO 1.0 e utilizou-se a base de cálculo INDO/S-CI com novos parâmetros como distorções entre ligações, repulsões entre átomos, procurando atingir os mínimos de energia do sistema. Este programa foi operado com métodos semi-empíricos, também se originando coordenadas polares.

Na terceira etapa utilizou-se o MOPAC 6.0 no qual está incluso o *Sparkle Model Lanthanide for Calculation – Austin Model 1 (SMC – AM1)*. Este modelo utiliza o íon

Eu(III) como *Sparkle*. Colocou-se um *Sparkle* com carga $+3e^-$, uma variável com calor de formação de $1005,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Os ajustes dos parâmetros foram feitos para a integral de dois elétrons envolvendo orbitais *s*, dureza do sparkle (α) e energia de repulsão caroço–caroço através do método *AMI* (ANDRADE et al., 1998; ROCHA et al., 2004)

Todas estas etapas foram executadas no Laboratório de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco na cidade de Recife pelo Doutorando Ricardo Freire sob orientação do Prof. Dr. Alfredo Simas.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio

Através das análises efetuadas foi possível comprovar a estequiometria proposta de 1 mol de íons metálicos para 3 mols do ligante com a fórmula mínima $\text{Ln}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, onde Ln = La, Ce, Eu e Tb.

Os resultados de Análise Elementar de C e H (Tabela 3.1) indicaram desvios padrões máximos para os compostos binários de La/Tb com 3,1 para carbono e 2,9% para hidrogênio e valores menores para a série de La/Eu, La/Ce/Eu e La/Ce/Eu/Tb. Estes desvios estão dentro do limite das condições do equipamento.

Tabela 3.1 – Resultados da Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio

Amostra	% H obtida	% H calc.	% C obtida	% C calc.
A1	3,82	3,79	53,37	54,25
A2	3,81	3,81	53,86	54,52
A3	3,85	3,82	54,34	54,61
A4	3,85	3,82	54,34	54,66
B1	3,78	3,80	54,02	52,69
B2	3,81	3,74	54,41	53,20
B3	3,82	3,71	54,55	53,53
B4	3,82	3,74	54,61	52,89
B5	3,83	3,76	54,67	53,98
B6	3,83	3,78	54,68	53,72
C1	4,10	4,59	54,59	54,70
C2	4,08	4,59	54,50	54,69
C3	4,11	4,59	54,52	54,69
D1	3,77	3,81	53,85	54,45
D2	3,73	3,81	53,86	54,50
D3	3,81	3,82	54,34	54,54
D4	3,80	3,82	54,51	54,52
D5	3,81	3,82	51,48	54,57

A – La/Eu; B – La/Tb; C – La/Ce/Eu; La/Ce/Eu/Tb -D

3.2 Espectrometria de Emissão Atômica - Plasma por acoplamento indutivo (ICP-AES)

A técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma por Acoplamento Indutivo foi aplicada para obtenção das quantidades propostas dos íons lantanídeos para as séries La/Eu e La/Tb.

A estequiometria sugerida dos complexos foi confirmada, e os resultados experimentais mostram boa concordância com os resultados teóricos (Tabela 3.2)

Tabela 3.2 - Resultados do ICP-AES.

Amostra	% La obtida	% La proposta	% Eu obtida	% Eu proposta
A1	49,7	50	48,7	50
A2	78,5	80	19,0	20
A3	89,6	90	9,3	10
A4	94,1	95	4,9	5
Amostra	% La obtida	% La proposta	% Tb obtida	% Tb proposta
B1	49,1	50	48,6	50
B2	78,2	80	19,8	20
B3	88,9	90	9,0	10
B4	94,0	95	4,3	5
B5	97,2	99	0,82	1

3.3 Teste de solubilidade

Os testes de solubilidade dos complexos sintetizados foram feitos para definir suas solubilidades que auxiliariam nas escolhas das técnicas de caracterização a serem utilizadas posteriormente e para os ensaios de obtenção de monocristais. Observou-se tanto para os solventes orgânicos quanto para as soluções ácida e básica que os complexos com íons metálicos La/Eu, La/Tb e La/Ce/Eu foram insolúveis em todos testes. Nos outros compostos com íons (La/Ce/Eu/Tb), observou-se uma leve turvação na solução, mas o restante do composto não foi solubilizado. Nenhum composto se solubilizou em ácidos, água ou hidróxido de sódio, tanto a temperatura ambiente quanto sobre aquecimento.

3.4 Densidade dos compostos

Tabela 3.3 - Densidade média dos compostos.

Composto	Densidade/ g.cm ⁻³
La[O ₂ P(Ph) ₂] ₃	1,3719
La _{0,90} Eu _{0,10} [O ₂ P(Ph) ₂] ₃	1,3199
La _{0,90} Tb _{0,10} [O ₂ P(Ph) ₂] ₃	1,4735

Foi determinada a densidade dos difenilfosfinatos de lantânio para auxiliar na obtenção dos índices de Miller através do software DASH para cálculos cristalográficos de indexação de estrutura. Observou-se que no composto dopado com európio, a densidade diminui em relação ao nominalmente puro. No caso do dopante ser o térbio, houve aumento de densidade.

3.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

As bandas dos espectros de Infravermelho (IV) dos complexos sintetizados foram atribuídas através de uma análise comparativa com as interpretações efetuadas por Scarpari (SCARPARI, 2001). Para um melhor entendimento dos modos vibracionais consideramos que a fórmula molecular geral dos difenilfosfinatos de lantanídeos é $\text{Ln}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$, e aplicamos a expressão para moléculas poliatômicas não lineares $3N-6$, onde N é o número de átomos da molécula. Deste modo, obtemos 226 modos vibracionais para os difenilfosfinatos de lantanídeos, mas descreveremos os ativos na região de absorção do Infravermelho através das bandas de estiramento (ν) e de deformação angular (δ).

A partir disto, nos espectros de IV (Fig. 3.1) dos complexos sintetizados foram atribuídas bandas de estiramento da ligação C-H do anel aromático a 3052 cm^{-1} e de deformação angular a $560, 696$ e 732 cm^{-1} . Na região entre 1756 e 1956 cm^{-1} se observa sobretons e bandas de combinação dos padrões de anéis monossustituídos. A 1435 e 1590 cm^{-1} são observados bandas finas e de baixa intensidade do estiramento C-C. As bandas de ν P-O assimétrico e simétrico foram atribuídas a 1138 e 1047 cm^{-1} respectivamente. A banda em 446 cm^{-1} foi atribuída à ligação O-P-O.

No espectro de IV do ácido observou-se na região entre 2145 a 2694 cm^{-1} uma banda de estiramento de baixa resolução atribuída à ressonância de Fermi e mais duas segundas harmônicas de deformação O-H. As bandas de ν O-H da P-O-H e δ P-O-H do ácido foram observadas a 1680 e 962 respectivamente, as demais são características do complexo.

Analisando-se os espectros de IV do ácido e do complexo, observou-se que as bandas de ν P-O assimétrico e simétrico no espectro do ligante deslocaram para região de menor energia no espectro do complexo. Este fato é explicado considerando um decréscimo da ordem de ligação $p_\pi-d_\pi$ entre o oxigênio e o fósforo (NOVO, 1987), quando o oxigênio do grupo fosfinato se coordena ao íon metálico. As bandas ν e δ P-O-H a 1680 e 962 cm^{-1} no espectro do ligante desaparecem no espectro do complexo, indicando uma total ionização do ácido.

Nas Tabela 3.5 e Figura 3.2 mostramos os deslocamentos das bandas de estiramento assimétrico e simétrico P=O dos compostos sintetizados em relação ao ligante.

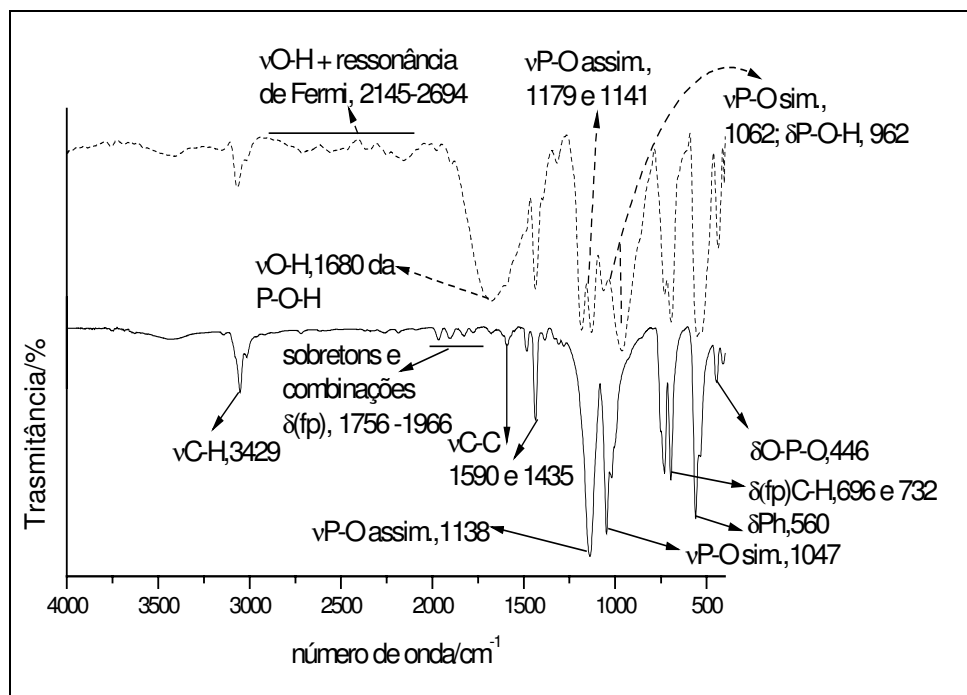


Figura 3.2– Espectros de absorção na região do IV do $\text{HO}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (ligante – curva tracejada) e do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (curva contínua).

Tabela 3.2 - Atribuições das bandas dos complexos e do ácido difenilfosfínico.

Atribuição da banda de IV do complexo	Banda (cm^{-1})	Atribuição da banda de IV do ligante	Banda (cm^{-1})
vO-H (H_2O)	3429	vO-H (H_2O)	3450
vC-H	3052	vC-H	3066
Sobretons e combinações δ (fp)	1756 a 1966	vO-H+ressonância de Fermi	2145 a 2694
vC-C	1435 e 1590	v P-O-H	1680
v P-O assimétrico	1138	vC-C	1435
v P-O simétrico	1047	v P-O assimétrico	1179 e 1131
δ (fp)C-H	696 e 732	v P-O simétrico	1062
δ C-H	560	δ P-O-H	962
δ O-P-O	446	δ (fp)C-H	694
		δ P-O-H	608
		δ Ph	551
		δ O-P-O	444

Tabela 3.3 – Valores das bandas de $\nu_{\text{P=O}}$ assimétrico e simétrico do ligante e dos complexos, mostrando o deslocamento de uma em relação à outra.

Composto	$\nu_{\text{ass}} \text{P=O} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{s}} \text{P=O} (\text{cm}^{-1})$
$\text{HO}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1183	1063
A1	1156	1046
A2	1148	1053
A3 e A4	1139	1044
B1	1138	1053
B2	1140	1055
B3	1132	1047
B4	1149	1053
B5	1141	1046
C1, C2 e C3	1140	1051
D1 a D5	1138	1053

A – La/Eu; B - La/Tb ; C –La/Ce/Eu; D – La/Ce/Eu/Tb

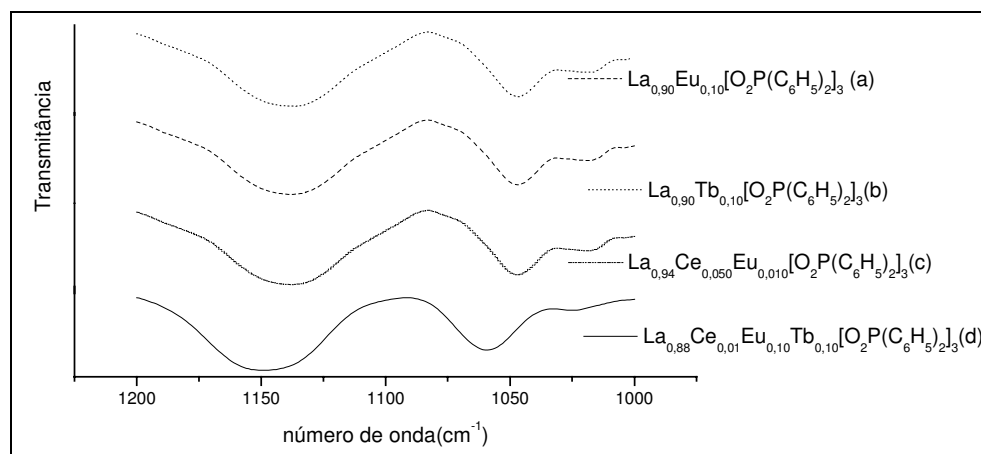


Figura 3.3 – Deslocamentos das bandas $\nu_{\text{P=O}}$ assim. e sim. dos complexos: a) $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; b) $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; c) $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,010}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$; d) $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.

Nos espectros dos compostos não houve indicação de contaminação ou subprodutos formados, apenas apresentaram uma banda larga de baixa intensidade na região de 3500 cm^{-1} atribuída a absorção de água na pastilha de KBr, que é higroscópico. As bandas de absorção próximas a 2400 cm^{-1} foram atribuídas à presença de CO_2 no equipamento. Foram usados espectros do ligante e do composto como representativos já que todos os outros exibem as mesmas bandas com diferentes intensidades de absorção.

3.6 Difração de Raios-X pelo método do pó

A Obtenção dos difratogramas de todas as séries foram comparados aos difenilfosfinatos de lantanídeos já sintetizados por SCARPARI (2001) e foram considerados isoestruturais. Os planos cristalográficos com índice de Miller para os

$\text{Ln}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, onde Ln = Eu, La, Nd e Tb, foi proposto por MELNIKOV, STUCCHI e SCARPARI (2001) para sistema triclinico.

Deste modo, nos difratogramas de Raios-X dos complexos sintetizados se observou distâncias interplanares (d_{hkl}) de 2,60 a 12,2 Å (tabelas 3.6 a 3.9). O pico de difração em aproximadamente 7° (2θ) com d_{hkl} em torno de 12 Å com máxima intensidade em todos compostos sintetizados foi atribuído ao plano cristalográfico (100). A localização deste pico de difração pode ser comparada a reflexões na região de 5 a 10° (2θ) de compostos lamelares (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004) e zeólitas (KOKOTAILO; FYFE, 1995).

Tabela 3.4 - Resultados de Difração de Raios-X da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$.

()	A1		A2		A3		A4	
hkl	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
100	12,09	100,0	12,00	100,0	12,17	100,0	11,95	100,0
010	6,959	9,75	6,901	11,70	6,969	27,55	6,912	15,70
$\bar{1}11$	5,043	9,58	5,068	13,36	5,087	24,81	5,062	14,22
$\bar{2}11$	4,571	28,21	4,545	39,24	4,568	43,94	4,542	59,46
210	4,360	27,50	4,348	51,27	4,379	37,40	4,351	91,74
$\bar{1}12$	3,532	18,54	3,528	20,05	3,541	24,59	3,522	65,26
$0\bar{1}3$	2,875	12,61	2,900	14,05	2,875	21,41	2,872	41,45

Tabela 3.5 - Resultados de Difração de Raios-X da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$.

()	B1		B2		B3		B4		B5		B6	
hkl	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
100	12,1	100	12,1	100	12,2	100	12,2	100	12,2	100	12,2	100
010	6,98	22,6	-	-	7,02	10,5	7,01	9,57	7,02	11,4	7,00	4,94
$\bar{1}11$	-	-	6,06	6,32	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{1}11$	5,08	21,9	5,10	7,78	5,10	10,7	5,09	5,61	5,06	12,8	5,10	5,59
$\bar{2}11$	4,68	27,6	4,71	13,1	4,70	24,4	4,70	9,12	4,57	12,1	-	-
$\bar{1}12$	4,38	68,9	4,40	26,9	4,58	31,5	4,39	32,1	4,37	41,0	4,37	27,1
$\bar{3}02$	3,89	43,0	3,90	11,1	4,39	14,4	3,91	42,9	3,91	13,7	3,90	14,9
$\bar{3}10$	3,71	18,3	3,71	12,0	3,71	9,93	3,71	11,7	3,71	12,4	3,70	14,1
$\bar{2}11$	3,54	35,7	-	-	3,55	15,7	3,55	20,0	3,55	19,0	3,55	19,0
$\bar{1}21$	3,37	14,5	-	-	3,36	-	-	11,2	-	-	3,36	4,79
$\bar{2}03$	3,16	33,3	3,15	9,96	3,16	11,1	3,17	15,1	3,13	20,0	3,16	11,2
$\bar{2}23$	3,05	33,2	3,07	9,57	3,08	10,4	3,06	14,4	3,05	14,6	3,06	16,1
$0\bar{1}3$	2,88	21,5	2,96	4,72	-	6,51	2,89	-	2,88	11,8	2,88	4,48
$\bar{1}23$	2,64	18,5	2,64	6,53	2,64	11,2	2,64	20,0	2,64	12,8	2,64	6,62
$\bar{3}21$	2,60	29,0	2,60	8,19	-	11,5	2,61	-	2,57	8,89	-	-

Tabela 3.6 - Resultados de Difração de Raios-X da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$.

()	C1		C2		C3	
	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
hkl						
100	12,1	100	12,0	100	12,0	100
010	7,03	11,8	6,94	8,18	6,94	17,8
200	6,06	7,26	6,01	5,02	6,02	5,00
$\bar{1}11$	5,08	6,98	5,08	12,3	5,04	11,7
$\bar{2}11$	4,65	10,4	4,69	15,0	4,66	19,1
210	4,37	25,9	4,38	27,5	4,35	51,4
$\bar{3}10$	3,87	17,8	3,87	17,8	3,85	32,0
$\bar{3}10$	3,69	7,45	3,68	16,5	3,68	20,1
102	3,53	18,4	3,53	23,4	3,53	29,0
$\bar{4}01$	3,35	9,10	3,36	13,1	3,33	17,3
301	3,16	10,7	3,15	14,3	3,14	21,3
$\bar{2}22$	3,07	13,4	3,05	13,2	3,05	16,3
$0\bar{1}3$	2,87	11,4	2,88	11,0	2,87	27,8
$\bar{2}13$	2,58	9,65	2,59	20,2	2,59	15,1

Tabela 3.7 - Resultados de Difração de Raios-X da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$.

()	D1		D2		D3		D4		D5	
	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	D / Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀
hkl										
100	12,1	100	12,1	100	12,1	100	12,1	100	12,2	100
010	7,00	11,8	6,98	8,18	6,94	17,8	7,00	12,2	7,00	13,4
200	6,06	7,26	-	-	-	-	6,08	10,5	6,03	7,54
$\bar{1}11$	5,08	6,98	5,08	12,3	5,04	11,2	-		5,08	7,13
$\bar{2}11$	4,69	10,4	4,69	15,0	4,66	19,0	4,69	14,5	-	-
210	4,37	25,9	4,38	27,5	4,35	51,7	4,38	31,2	4,38	43,3
$\bar{3}10$	3,89	17,8	3,89	17,8	3,88	31,8	-	-	-	13,7
$\bar{3}10$	3,69	7,45	-	-	3,69	20,3	-	-	3,71	13,9
102	3,53	18,4	3,53	23,4	3,53	28,0	3,54	18,8	3,55	21,3
$\bar{4}01$	3,35	9,10	3,36	13,1	3,33	17,3	-	-	3,35	13,9
301	3,16	10,7	3,16	14,3	3,14	21,3	3,16	17,9	3,16	14,6
$\bar{2}22$	3,06	13,4	3,06	13,2	3,05	16,3	3,07	11,6	3,06	13,0
$0\bar{1}3$	2,88	11,4	2,88	11,0	2,87	27,8	2,88	11,3	2,90	10,5
$\bar{2}13$	2,60	9,65	2,60	20,2	2,62	15,1	2,60	12,4	2,64	15,6

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para observar a morfologia dos complexos sintetizados. Deste modo, nas fotomicrografias 3.3 a 3.4 do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ observa-se aglomerados sem forma definida. O $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ foi disperso em etanol e em acetonitrila e apresentou a mesma forma de aglomerados. As fotomicrografias dos outros compostos analisados exibidas são similares, portanto o comportamento morfológico é análogo.

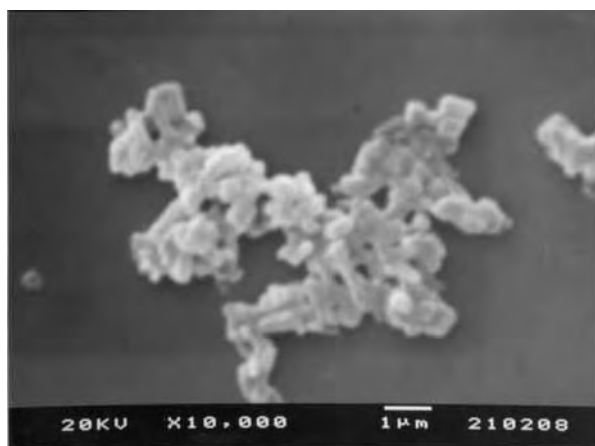


Figura 3.3 - Fotomicrografia do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ obtido de suspensão de etanol, ampliação de 10000 vezes.

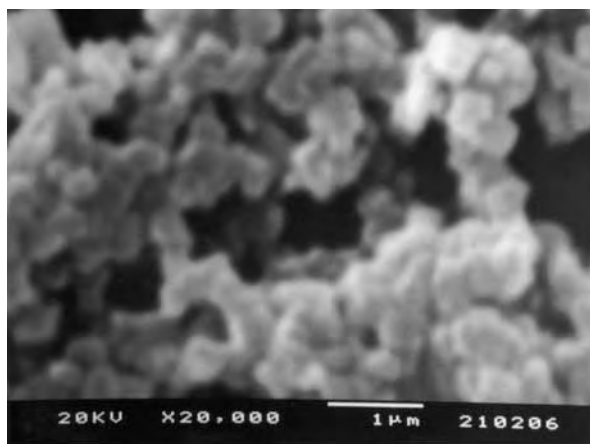


Figura 3.4 – Fotomicrografia do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ obtido de suspensão de acetonitrila, ampliação de 20000 vezes

3.8 Análises térmicas – TG, DTA e DSC

As Análises Térmicas tiveram a finalidade de analisar o comportamento térmico e quais processos de liberação de calor foram predominantes durante a decomposição dos complexos. Os compostos de todas as séries foram considerados isoestruturais a

partir dos resultados de DRX, deste modo escolheu-se dois compostos binários que representassem as suas séries.

Nas Curvas de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG) do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ observou-se um evento com perda de massa de 440 a 692 °C (Fig. 3.5). A partir desta observação, poderíamos propor uma equação química que liberasse como resíduo ultrafosfatos ou metafosfatos, mas não foi possível para a decomposição térmica do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$. A percentagem de perda de massa experimental foi de 53,55%, isto indica perda de dois mols do ligante, a equação proposta ficaria:



Não foi feita medidas de Difração de Raios-X para identificar o resíduo. A partir de 850 °C, o resíduo $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ começou a decompor novamente (Fig. 3.5). Não houve continuação da medida porque a temperatura máxima era 900°C. Na curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ observou-se um evento endotérmico na faixa de 298-305 °C, podendo ser uma indicação de fusão ou transição de fases já que não houve perda de massa nessa faixa de temperatura e dois eventos exotérmicos conforme foi aumentando a temperatura da amostra (Fig. 3.5).

Na curva de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Fig. 3.6) observou-se uma possível temperatura de transição vítrea (T_g) a 141°C que indica região amorfa, isto é, pode ter cadeias moleculares desordenadas em sua estrutura e não ser um composto totalmente cristalino sendo classificado como polímero de coordenação semi-cristalino (HATAKEYAMA; QUINN, 1994). Na região de 146 °C pode haver uma granulometria do complexo, mas este fato deve ser melhor investigado. A 296 °C foi observado à provável temperatura de fusão ou transição de fase, como nestes complexos não se observou ponto de fusão, optou-se pela segunda alternativa. Na figura 3.7, foi feita uma curva de aquecimento e outra de resfriamento de DSC simultaneamente do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, observando-se que no aquecimento há um comportamento similar ao $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (Fig. 3.6). No resfriamento da $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ não houve indicação de nenhum fenômeno.

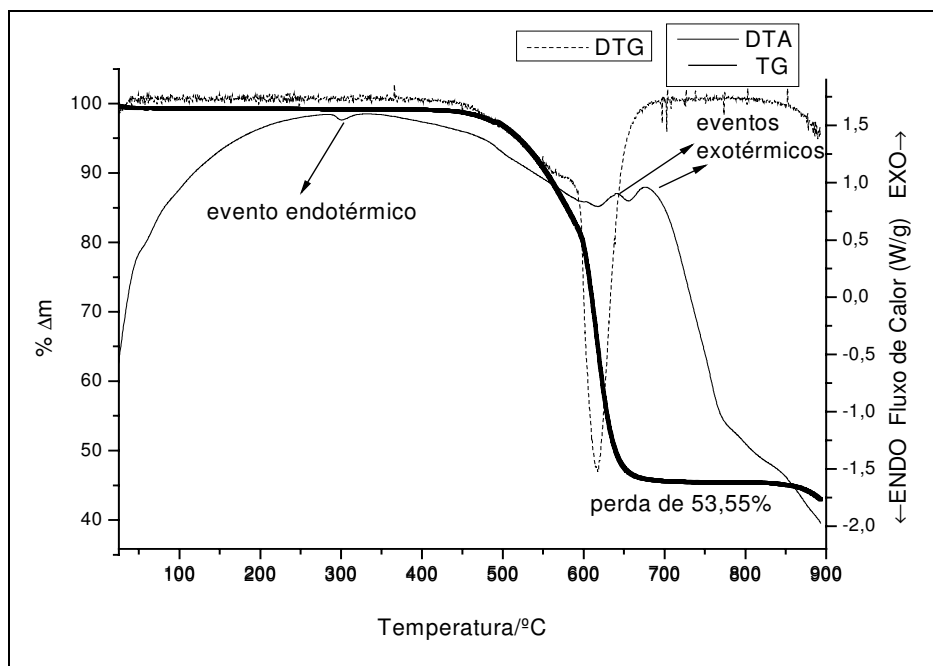


Figura 3.5 - Curvas termogravimétrica (TG), termodiferencial (DTG) e de $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $20^\circ\text{C}/\text{min}$. sob atmosfera de ar sintético.

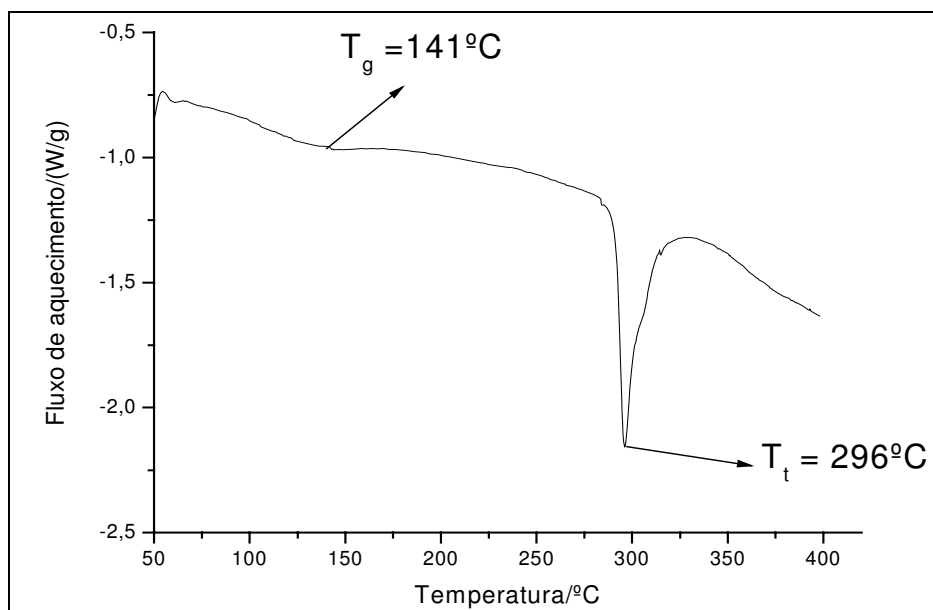


Figura 3.6 – Curva de DSC do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ sob atmosfera de N_2 .

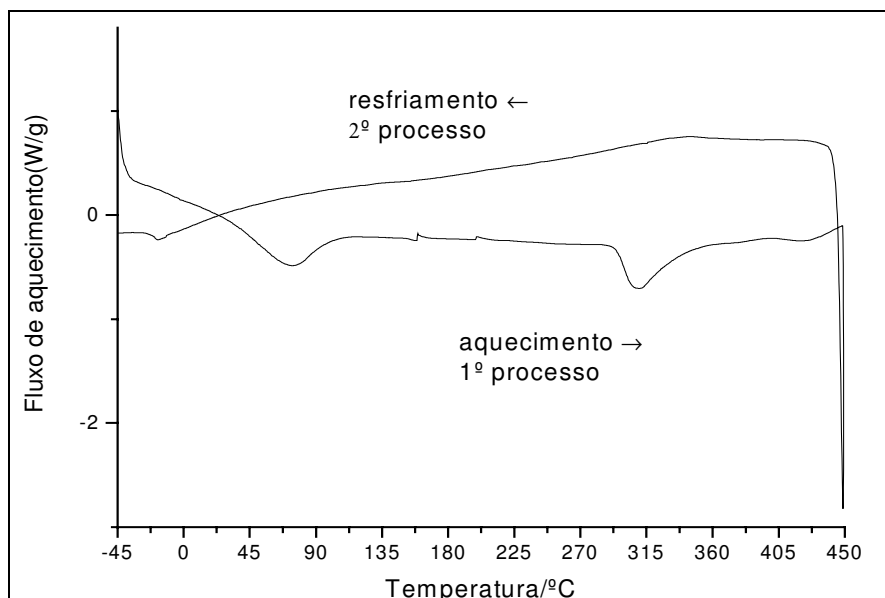


Figura 3.7 - Curvas de aquecimento/resfriamento de DSC do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ sob atmosfera de N_2 .

3.9 Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível

A finalidade da obtenção dos espectros de absorção de UV-Vis dos compostos sintetizados foi para calcular a força do oscilador, e deste modo, obter informações necessárias para determinação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Mas a insolubilidade destes compostos não possibilitou a preparação das amostras em meio líquido. Outras formas de preparo foram tentadas, como suspensões em Nujol ou Fluorolube, mas não tiveram resultados animadores, já que os compostos se sedimentavam nessas suspensões. A alternativa foi obter um espectro de refletância difusa.

As atribuições das bandas dos espectros de reflectância difusa dos complexos e dos ligantes foram baseadas no trabalho de NOVO (1987). Deste modo, observou-se nos espectros de reflectância difusa (Fig.3.8) dos $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ duas bandas (sendo necessária para separá-las uma deconvolução – Fig. 3.9) referentes a 226 nm com atribuição à transição eletrônica $\pi^* \leftarrow n$ dos orbitais não ligantes *p* e *d* dos átomos de oxigênio e fósforo na ligação *P=O* e a 265 nm atribuída às transição $\pi^* \leftarrow \pi$ do grupo fenil do ligante. As bandas de absorção referentes aos íons lantanídeos não foram observadas. Isto é, devido à baixíssima intensidade dessas transições eletrônicas que tem forças de osciladores de dipolo elétrico e coeficientes de absorção nessas regiões espectrais relativamente inferiores ao do ligante (LIMA et al., 1996).

No espectro do ligante (Fig. 3.8) observou-se duas bandas a 240 e 260 nm sendo atribuídas as transições eletrônicas $\pi^* \leftarrow n$ e $\pi^* \leftarrow \pi$ respectivamente. Foi observado no espectro do ligante em relação ao do complexo dois deslocamentos. Observou-se no espectro do ligante que a banda em 240 nm foi deslocada no espectro dos complexos para região de maior energia em 226 nm indicando um deslocamento hipsocrômico. A banda do ligante a 260 nm teve o efeito contrário deslocando-se para região de menor energia a 265 nm no espectro do complexo, indicando o deslocamento batocrômico.

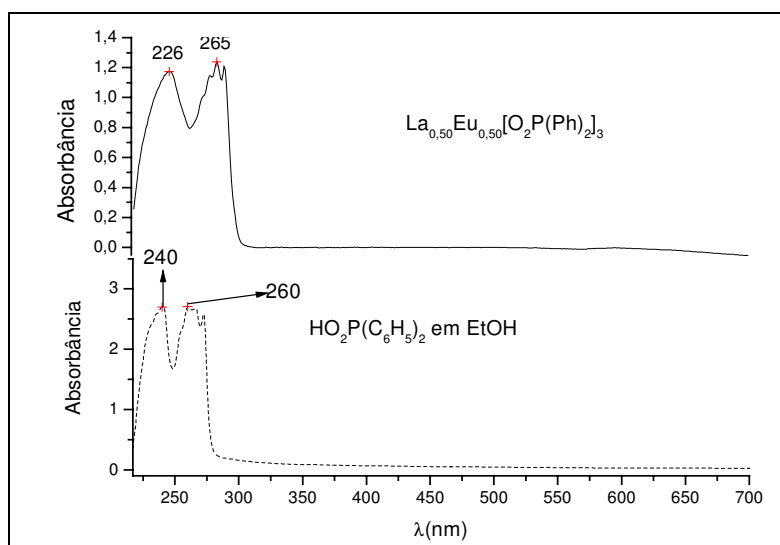


Figura 3.8 – a. Espectro de reflectância difusa do $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.
b. Espectro de absorção na região do UV-vis do $\text{HP}(\text{Ph})_2\text{O}_2$ em etanol. Onde a reflectância foi convertida em absorbância.

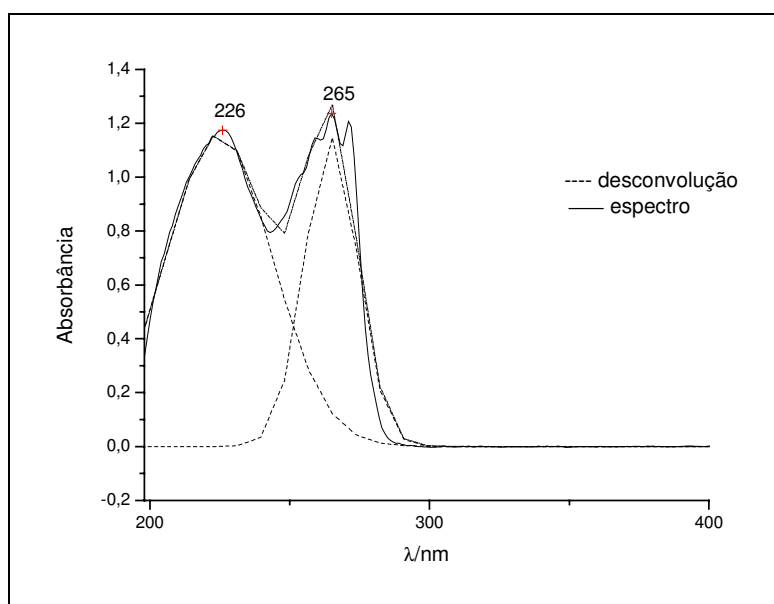


Figura 3.9 - Espectro de reflectância difusa e desconvolução do $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.

3.10 Determinação do estado tripleto do ligante difenilfosfinato

A determinação dos estados tripleto foi importante para a construção de um diagrama de níveis de energia envolvendo o ligante e os íons ativadores. Os estados excitados do ligante foram observados nos espectros de emissão do $\text{Gd}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, porque todas transições eletrônicas do íon Gd^{3+} em matriz de LaF_3 ficam em altíssima energia ($>70000 \text{ cm}^{-1}$) (CARNALL, 1978).

No espectro de emissão obtido a temperatura ambiente do $\text{Gd}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ observou-se uma banda larga com máximo em 433 nm e a partir do início da banda atribuiu-se o valor de 382 nm (26178 cm^{-1}) para o tripleto (Fig.3.10).

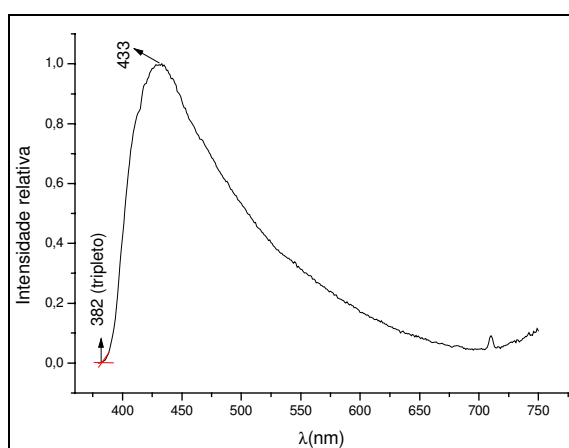


Figura 3.10 - Espectro de emissão do $\text{Gd}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ obtido a 298 K, λ_{exc} 355 nm.

A figura 3.11 apresenta um diagrama de coordenadas configuracionais justificando porque a determinação da posição dos tripletos é obtida no início da banda de emissão dos ligantes em complexos de gadolínio. A posição do tripleto é dada pela energia da transição $0 \rightarrow 0$ à baixa temperatura. Em geral não se consegue observar a transição $0 \rightarrow 0$. Portanto no diagrama a posição do tripleto é determinada de forma aproximada.

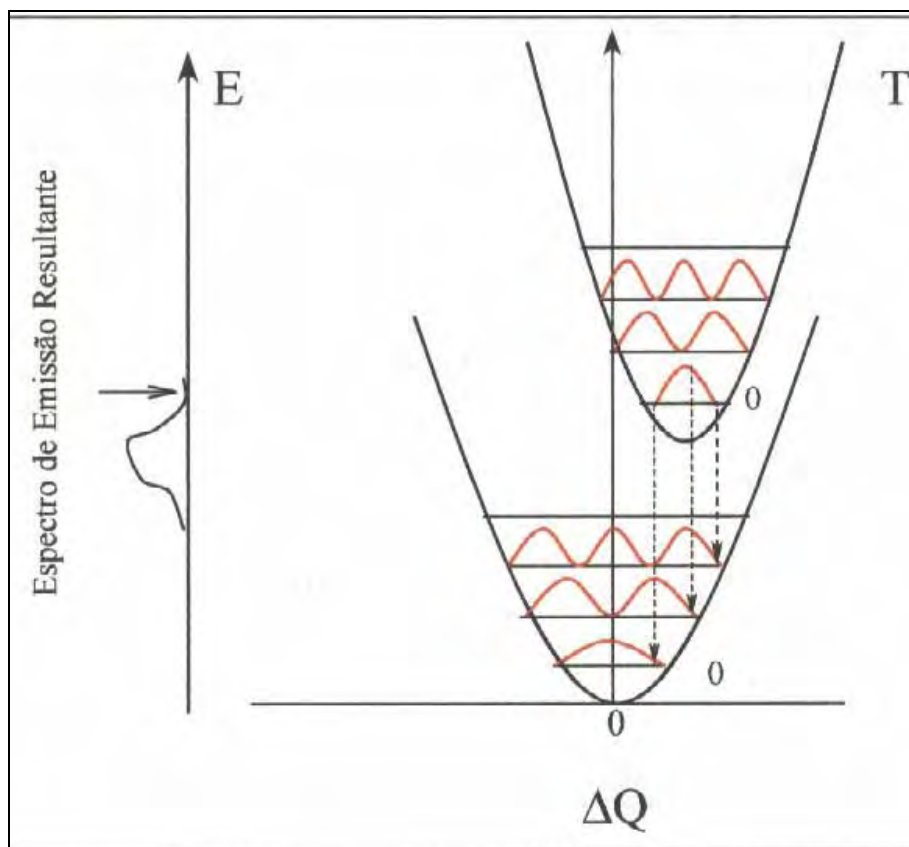


Figura 3.11 - Diagrama de coordenadas configuracionais – explicação do tripleto(Alves Júnior, 1998).

3.11 Estudo espectroscópico da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$

3.11.1 Espectros de excitação da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$

Nos espectros de excitação dos compostos da série La/Eu foram fixados as emissões a 593 e 612 nm (bandas de emissão do íon európio), sendo observada uma banda larga de alta intensidade a 273 nm atribuída à absorção do ligante (Fig. 3.12), e bandas finas de 350 a 550 nm atribuídas às transições eletrônicas $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_{1-4} \leftarrow ^7\text{F}_0$ do íon európio (tabela 3.10). Uma banda de baixa intensidade a 442 nm foi atribuída a um componente vibrônico devido ao estiramento P=O a 1160 cm^{-1} ativo no espectro Raman (Scarpari, 1998) com a transição eletrônica $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$. Uma banda de baixa intensidade em 534 nm foi atribuída a transição $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu(III). No espectro corrigido algumas bandas não foram observadas, deste modo as intensidades de todas as bandas foram calculadas e retiradas do espectro de excitação não corrigido. Da relação η_I / η_T (área da banda do ligante/ área da banda da transição do íon ativador) determinou-se os valores de 12,2 a 131,4, isto indicou que o ligante (cromóforo) absorve mais energia do

que o íon ativador. Isto demonstra que o coeficiente de absorção na mesma transição eletrônica é maior para o ligante.

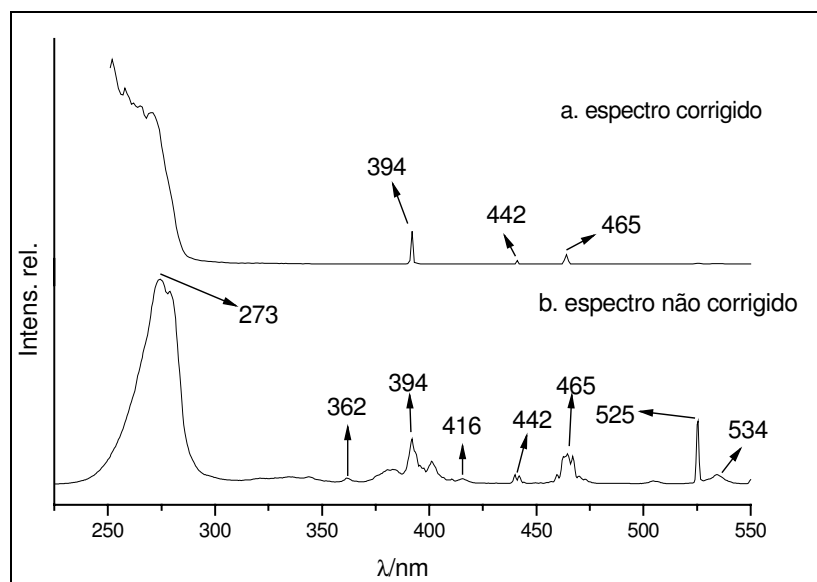


Figura 3.12 - Espectro de excitação de $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ a. $\lambda_{\text{emissão}} 593 \text{ nm}$ corrigido; b. $\lambda_{\text{emissão}} 593 \text{ nm}$, não corrigido.

Tabela 3.8 - Atribuições dos níveis do íon európio nos espectros de excitação e relações entre as bandas.

Transições eletrônicas do Eu^{3+}	λ/nm	Número de onda (cm^{-1})	η_I/η_T
${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	362	27624	115,9
${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	395	25316	12,2
${}^5\text{D}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	416	24010	188,1
${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	464	21552	22,3
${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	525	19048	46,0
${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	534	18726	68,0
Vibrônica	442	22624	131,4

3.11.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$

Os espectros de emissão dos compostos de La/Eu foram excitados a 273 nm na banda do ligante e 394, 465 nos níveis do íon Eu^{3+} (Figs. 3.13 a 3.16), e observou-se as transições eletrônicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$), sendo as duas bandas mais intensas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (0-1) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (0-2) com máximos a 593 nm e 610 nm, e outras duas em 645 e 702 nm referentes aos níveis do íon ativador, das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (0-3) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (0-4).

Foram determinadas as relações ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_2/I_1) para distinção de sítios com e sem centro de inversão para o íon európio. Esta relação variou em função do comprimento de onda de excitação (Tabela 3.11 e Fig. 3.17). A excitação direta no ligante a 273 nm mostrou que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi ligeiramente mais intensa do que a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ nos compostos contendo 5 e 10% de Eu^{3+} .

Nos espectros de emissão excitados a 394 nm e 465 nm se observou as mesmas transições para o Eu (III) e comportamento similar quando a excitação foi feita via ligante (Figs. 3.12 a 3.15). Estas variações nas áreas das bandas de emissão foram também observadas por SCARPARI (SCARPARI; STUCCHI, 2001) e FRANCISCO (FRANCISCO; STUCCHI; ABREU, 2006) nos sistemas $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{DFF})_3$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{DFF})_3$ respectivamente. Este comportamento foi interpretado como a contribuição de diferentes sítios de simetria ligeiramente distorcidos.

Tabela 3.9– Relações entre as áreas das bandas 0-2 e 0-1 do íon Eu^{3+} .

Amostra	I_{0-2}/I_{0-1}		
	$\lambda_{\text{exc}} 273 \text{ nm} (\text{Ligante})$	$\lambda_{\text{exc}} 393 \text{ nm} ({}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6)$	$\lambda_{\text{exc}} 463 \text{ nm} ({}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2)$
$\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	1,1	1,4	1,8
$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	1,0	1,2	1,8
$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	0,92	1,2	1,8
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	0,81	1,0	1,5

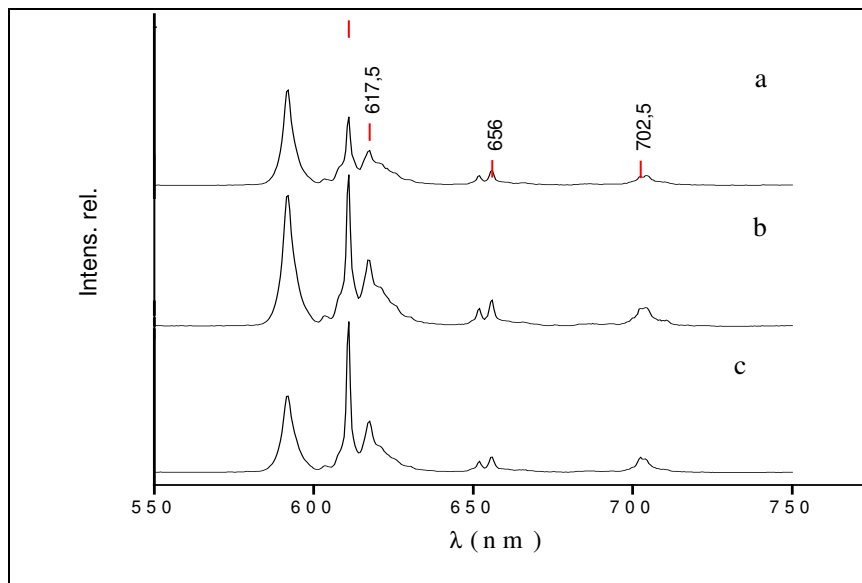


Figura 3.13 - Espectro de emissão da amostra $\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm
b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm ; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.

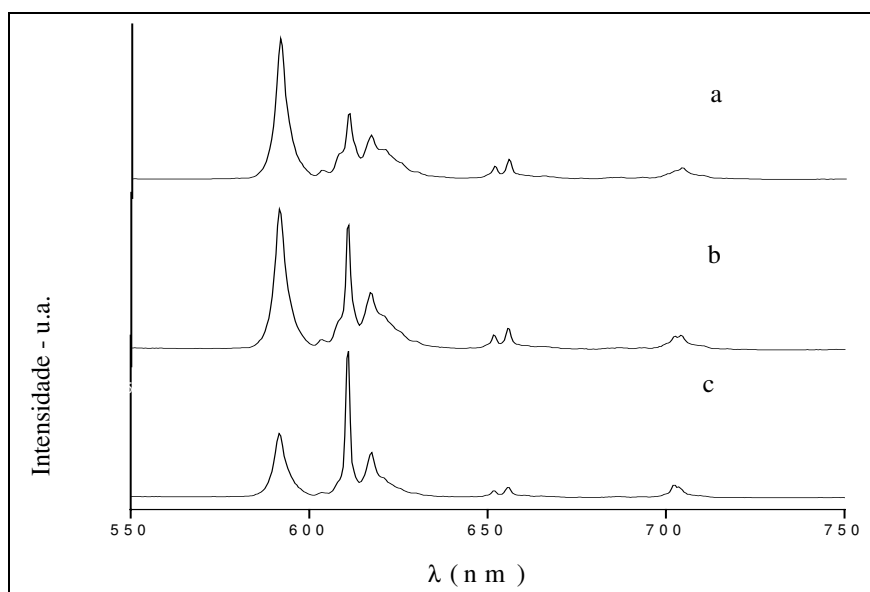


Figura 3.14 - Espectro de emissão da $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm ;
c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.

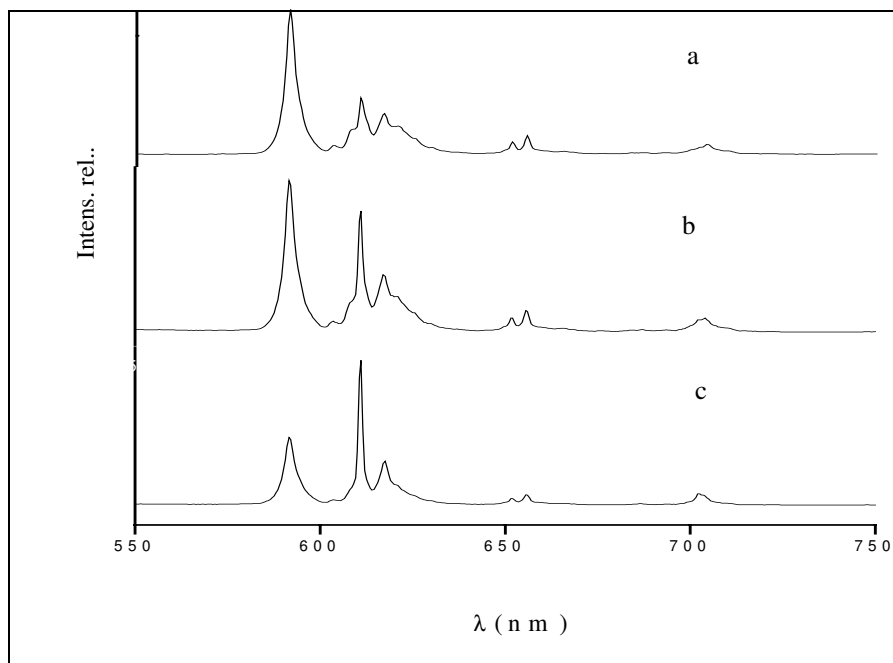


Figura 3.15 - Espectro de emissão $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm ; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.

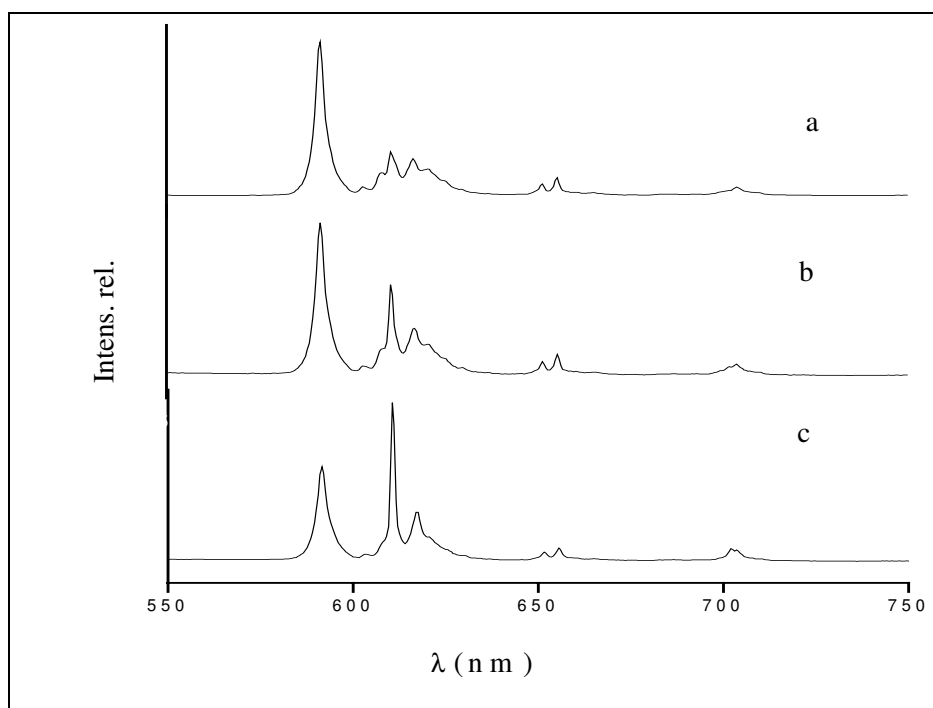


Figura 3.16 - Espectro de emissão da $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 393 nm ; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.

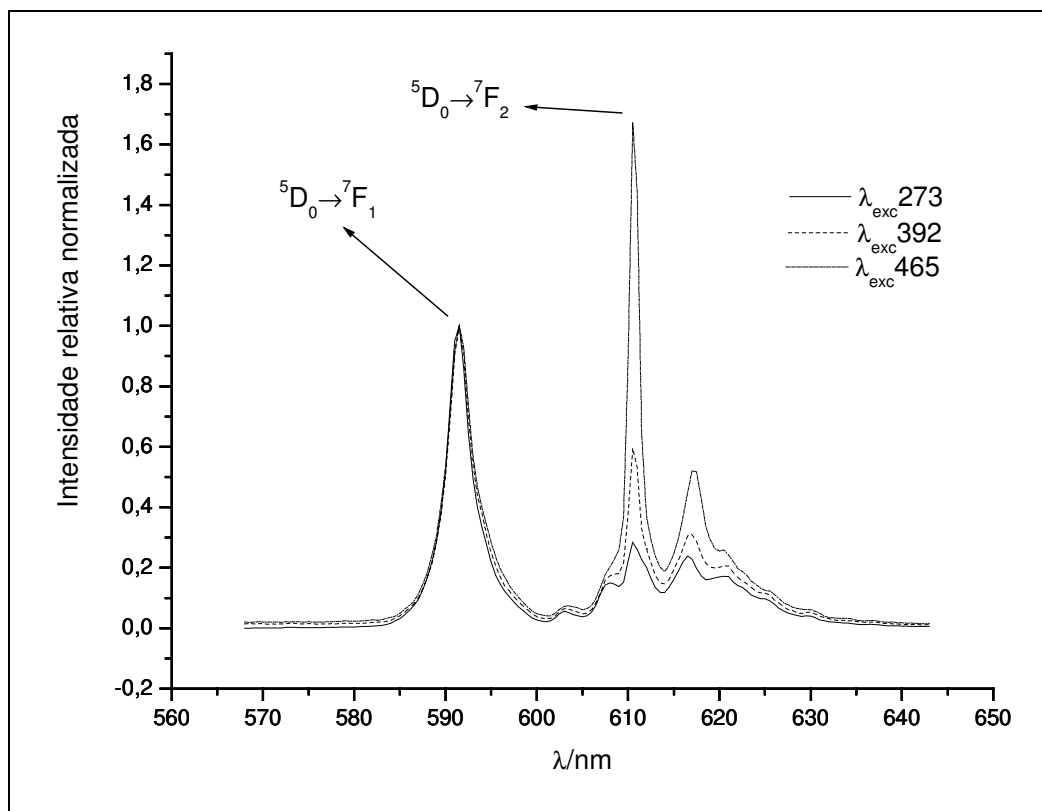


Figura 3.17 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, discriminando apenas as transições 0-1 e 0-2 para efeito de interpretação de dois sítios de simetria.

Nos espectros de emissão da série La/Eu a banda da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ nos espectros foi ampliada para tentar se observar o perfil (Fig. 3.18). Encontrou-se dificuldade para observar essa banda pela baixíssima intensidade. Sabe-se que a posição da mesma é em torno de 578 a 580 nm nas diversas matrizes em que o íon európio esteja inserido (CARNALL et al., 1978; Blasse, 1994; Bünzli, 1997). Observou-se uma banda larga com máximo em 578,3 nm e uma largura estimada a meia altura de 50 cm^{-1} , concluindo que há contribuição de mais de um sítio de simetria e o íon európio esteja ocupando sítios relativamente de baixa simetria C_{nv} , C_n ou C_s ($n = 2,3,4,6$) (SAEZ; CARO, 1998).

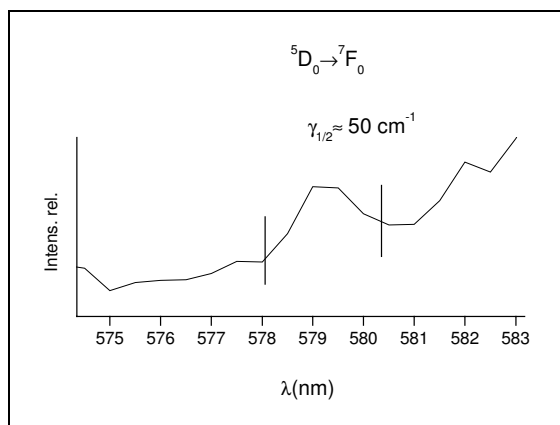


Figura 3.18– Espectro de emissão do $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, discriminando apenas a transição 0-0 para efeito de interpretação de dois sítios de simetria; largura a meia altura $\gamma_{1/2} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$.

A partir do aparecimento da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (0-0) como banda larga nos espectros de emissão da série La/Eu deveria ser observado um desdobramento na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (Tabela 3.11), mas isto não ocorreu, contrariando que o íon Eu (III) esteja apenas em sítio de baixa simetria. Por outro lado, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ se desdobrou, mas como existe possivelmente mistura de sítios a separação desta banda fica extremamente difícil. Deste modo, observou-se nos espectros de excitação (Fig. 3.12) da série de La/Eu a transição ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$ que é governada por mecanismo de dipolo magnético. Segundo KUO (KUO; THOMPSON; AMBERGER, 1995) esta transição indica que o európio pode estar ocupando um sítio octaédrico (O_h) com centro de inversão, corroborando a proposta de BELTYKOVA et al. para o $\text{Eu}(\text{DFF})_3$ (1989). A partir das evidências que o íon Eu (III) ocupe dois ou mais sítios, o outro sítio sem centro de inversão com número de coordenação igual a seis seria o D_{3h} . Para justificar a transição 0-0 pela teoria de grupos, teríamos que supor mais sítios sem centro de inversão que possivelmente seriam os de baixa simetria C_{nv} , C_n ou C_s . As tabelas 3.12, 3.13 e 3.14 auxiliam para obter as simetrias propostas.

Tabela 3.10– Número de níveis Stark dos valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria (BÜNZLI, 1997); Tabela citada no capítulo 1

Simetria	J=0	1	2	3	4	5	6
Icosaedro	Sub-níveis = 1	1	1	2	2	3	4
Cúbico ¹	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ²	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal ³	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal ⁴	1	2	4	5	7	8	10
Baixa ⁵	1	3	5	7	9	11	13

¹ O_h , O , T_d , T_h , T ; ² D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_{6h} , C_6 , D_{3h} , C_{3h} , D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 , C_3 ;

³ D_{5h} , C_{5h} , C_{5v} , C_5 , D_5 ; ⁴ D_{4h} , D_4 , C_{4h} , C_4 , D_{2d} , S_4 ; ⁵ D_{2h} , D_2 , C_{2v} , C_{2h} , C_2 , C_s , S_2 , C_i

Tabela 3.11 - Regras de seleção para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu(III) para os grupos pontuais de simetria D_{3h} and D_3 (DE = Dipolo Elétrico, DM = Dipolo Magnético; + = Transição Permitida; - = Transição Proibida sem centro de inversão (Serra, 1976).

Sítio	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	Γ	Γ_J	DM DE	Γ_J	DM DE	Γ_J	DM DE	Γ_J	DM DE	Γ_J	DM DE	Γ_J	DM DE		
D_{3h}	A'_1	A'_1	- -	A'_2	- +	A'_1	- -	A'_2	- +	A'_1	- -	A'_1	- -		
				E'	+ -	E'	+ -	A''_1	- -	A''_1	- -	A''_1	- -		
						E''	- +	A''_2	+ -	A''_2	+ -	A''_2	+ -		
								E'	+ -	E'	+ -	E'	+ -		
								E''	- +	2E''	- +	2E''	- +		
D_3	A_1	A_1	- -	A_2	+ +	A_1	- -	A_1	- -	A_1	- -	2 A_1	- -		
				E	+ +	2E	+ +	2 A_2	+ +	A_2	+ +	A_2	+ +		
								2E	+ +	3E	+ +	3E	+ +		
C_s	A'	A'	+ +	A'	+ +	3 A'	+ +	3 A'	+ +	3 A'	+ +	5 A'	+ +		
				2 A''	+ +	2 A''	+ +	4 A''	+ +	4 A''	+ +	4 A''	+ +		

Tabela 3.12 - Números e tipos de níveis perturbados num campo cristalino de simetria O_h (Weber, et al., 1965).

J	0	1	2	3	4	5	6
A_1	1	0	0	0	1	0	0
A_2	0	0	0	1	0	0	1
E	0	0	1	0	1	1	1
T_1	0	1	0	1	2	1	1
T_2	0	0	1	1	1	1	2

Os baricentros das transições eletrônicas do íon Eu (III) no espectro de emissão da série La/Eu foram comparados às transições calculadas por Carnall para o íon livre de európio em matriz de $LaF_3:Eu^{3+}$ em solução aquosa com sítio de simetria C_{3v} (CARNALL et al., 1977). Deste modo, observou-se que os baricentros das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ da série La/Eu foram deslocados para região de menor energia em relação às transições do íon livre (Tabela 3.15), exceto a transição 0-2. As diferenças entre os resultados experimentais e calculados podem estar relacionadas a contribuições de covalência na ligação átomo doador do ligante e íon ativador nestes compostos.

Tabela 3.13 - Valores das transições observadas nos espectros de emissão experimentais e calculadas em matriz de $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Transição	Valor médio/nm	Número de onda/cm ⁻¹ (Experimental)	de N° de onda teórico $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+} (\text{C}_{3v})/\text{cm}^{-1}$	Diferença = N° de onda teórico- N° de onda experim./cm ⁻¹
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	579	17271	17293	22
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	593	16863	16921	58
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	612	16340	16267	-73
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	653	15314	15427	113
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	702	14245	14470	225

3.11.3 Espectro de excitação obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$

No espectro de excitação obtido a temperatura de 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ (Fig. 3.19) foi observada duas bandas, uma de alta intensidade em 270 nm atribuída à transição $\pi^* \leftarrow n$ e outra menos intensa com máximo a 279 nm atribuída a $\pi^* \leftarrow \pi$ do ligante corroborando os resultados obtidos no espectro de absorção na região do UV-Vis. No espectro obtido a temperatura do nitrogênio líquido se observou que a banda do ligante a 270 nm foi deslocada para região de maior energia em relação ao espectro obtido a temperatura ambiente. Isto pode estar ligado a diminuição das vibrações na rede do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$. As demais transições observadas na região de 350 a 500 nm foram referentes ao íon $\text{Eu}(\text{III})$, exceto a transição a 440 nm que foi atribuída a um componente vibrônico. Assim, nos espectros obtidos a temperatura de 298 e 77 K observou-se uma e duas bandas do ligante respectivamente. Isto indica que com o abaixamento da temperatura há redução nas vibrações do complexo, favorecendo a separação das bandas.

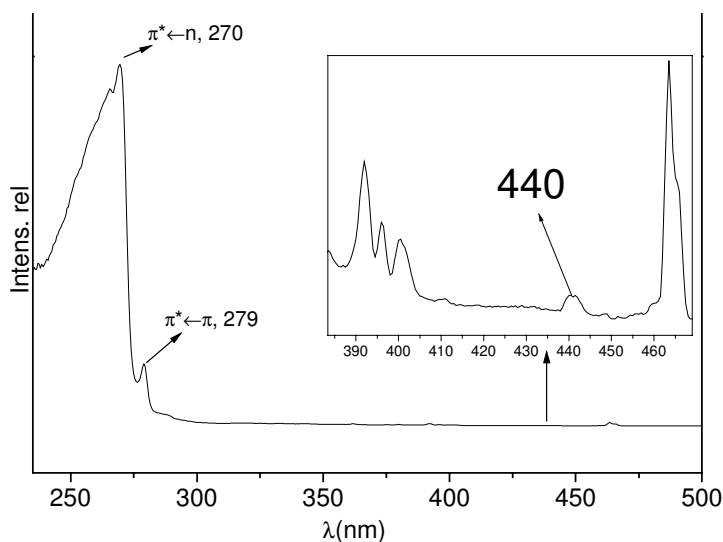


Figura 3.19– Espectro de excitação do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$ obtido a 77 K; λ_{emis} 612 nm.

3.11.4 Espectros de emissão obtidos a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$

No espectro de emissão obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$ (Fig. 3.20) foram observadas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$; ($J=1-4$), com as transições 0-1 e 0-2 mais intensas. A excitação em 270 nm (banda do ligante) e 392 nm (banda do íon Eu^{3+}) exibiu a transição 0-1 governada por dipolo magnético com maior intensidade do que a 0-2, demonstrando que a excitação dos sítios pontuais com centro de inversão foi favorecida. Na excitação a 465 nm através do íon Eu^{3+} e a 440 nm do componente vibrônico observou-se nos espectros de emissão que a transição 0-2 teve maior intensidade do que a 0-1, favorecendo a excitação dos sítios sem centro de inversão.

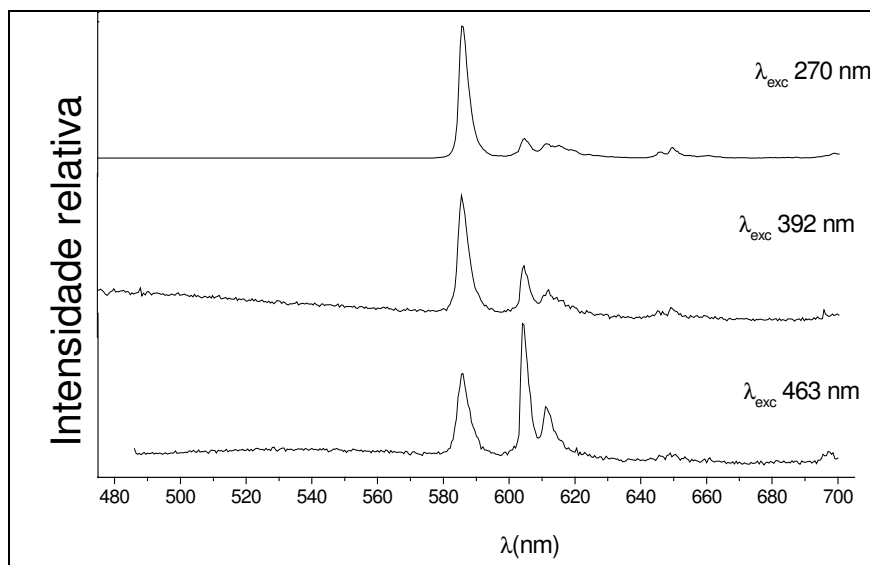


Figura 3.20– Espectro de emissão do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$ obtido a 77 K.

3.11.5 Decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} da série $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{DFP})_3$

As curvas de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do íon európio da série La/Eu foram ajustadas a decaimentos exponenciais de primeira e segunda ordem conforme o comprimento de onda de excitação e emissão nas figuras 3.21 a 3.24. Estes ajustes foram interpretados como resultado da contribuição de dois sítios de simetria, conforme já observado nos espectros de luminescência.

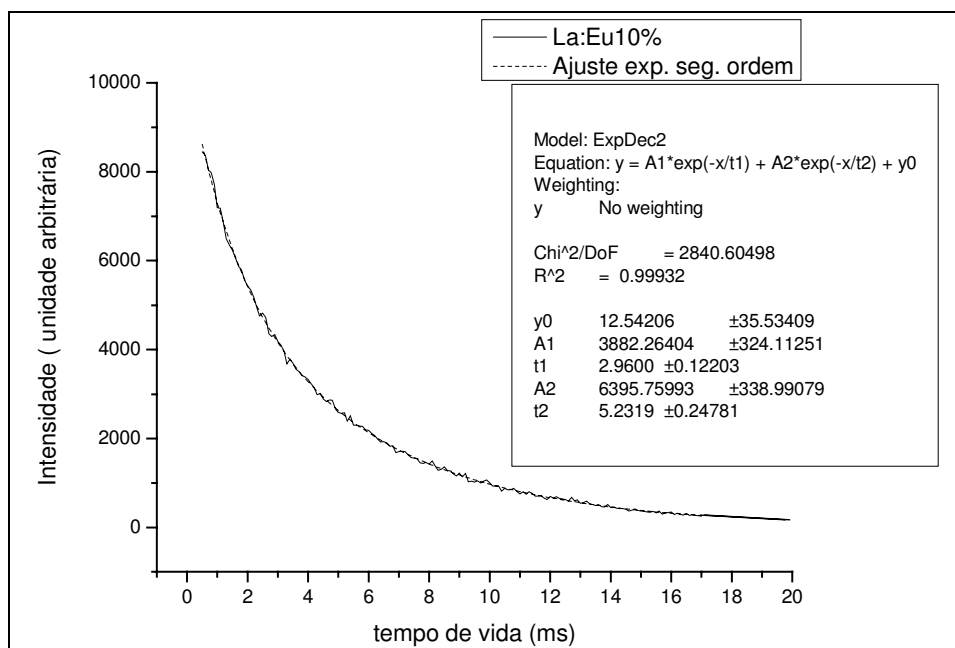


Figura 3.21 - Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$ λ_{exc} 273 nm e λ_{ems} 590 nm.

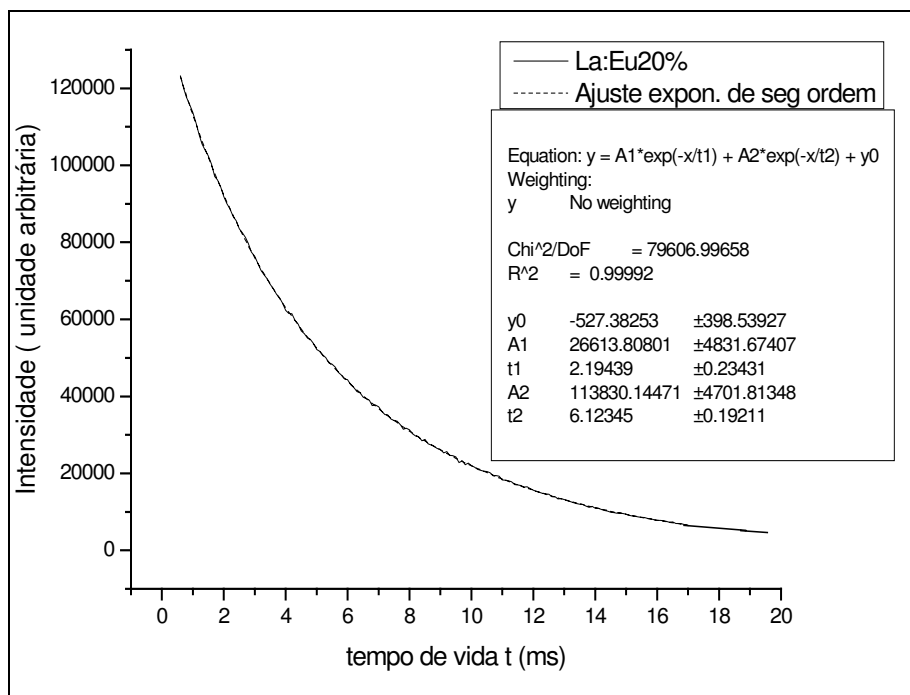


Figura 3.22 - Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$, λ_{exc} 273 nm e λ_{ems} 610 nm.

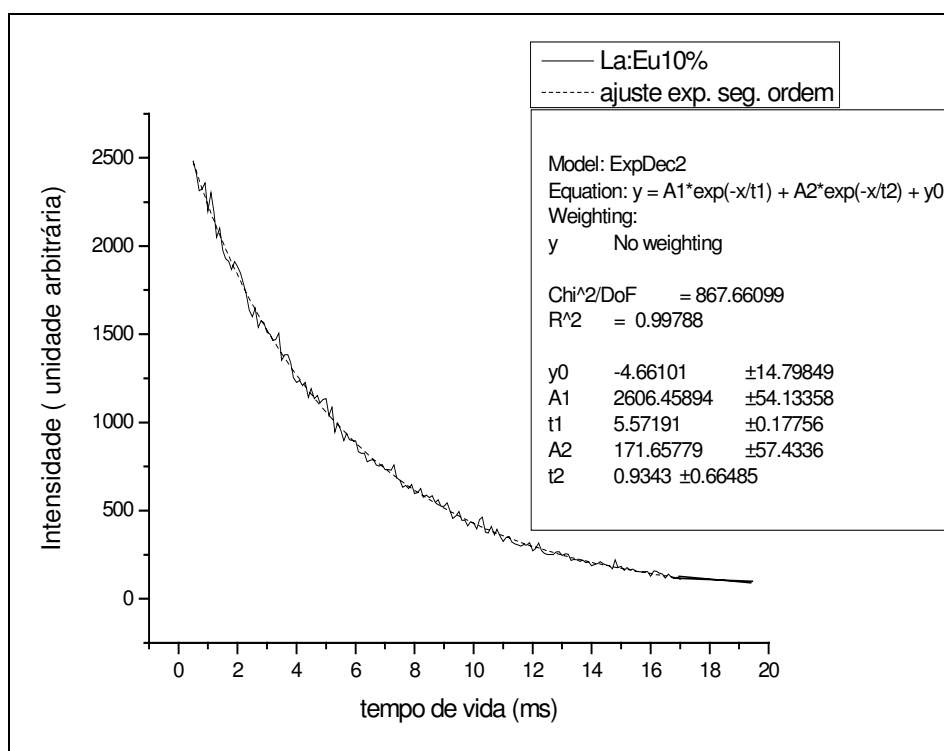


Figura 3.23 - Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$, λ_{exc} 393 nm e λ_{ems} 592 nm.

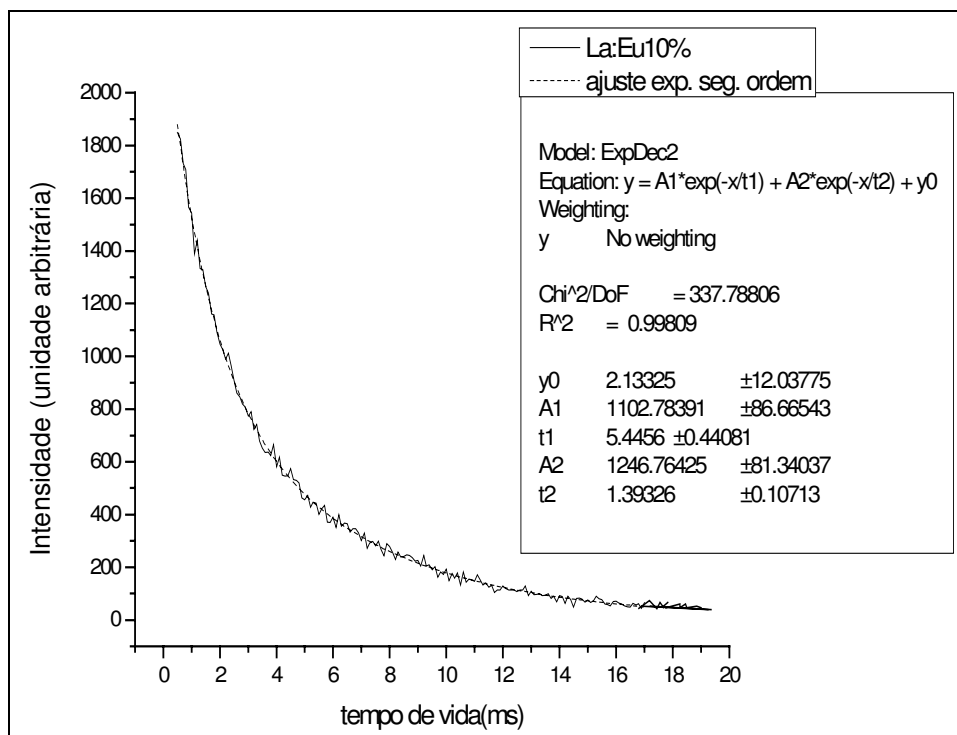


Figura 3.24 - Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do in Eu^{3+} do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$
 λ_{exc} 393 nm e λ_{wms} 610 nm.

Entretanto os comportamentos observados não foram mantidos em todas as amostras sugerindo que a competição entre os decaimentos radiativos e não radiativos dependam da concentração, do comprimento de onda de excitação e da distribuição dos sítios de simetria na matriz de difenilfosfinato de lantânio. Isto é, a excitação no ligante ou diretamente nos níveis do íon Eu^{3+} pode favorecer a transferência de energia dos sítios de baixa simetria para os de alta simetria. Deste modo, sucessivamente há decaimentos através de sítios de alta e baixa simetria (Fig. 3.25).

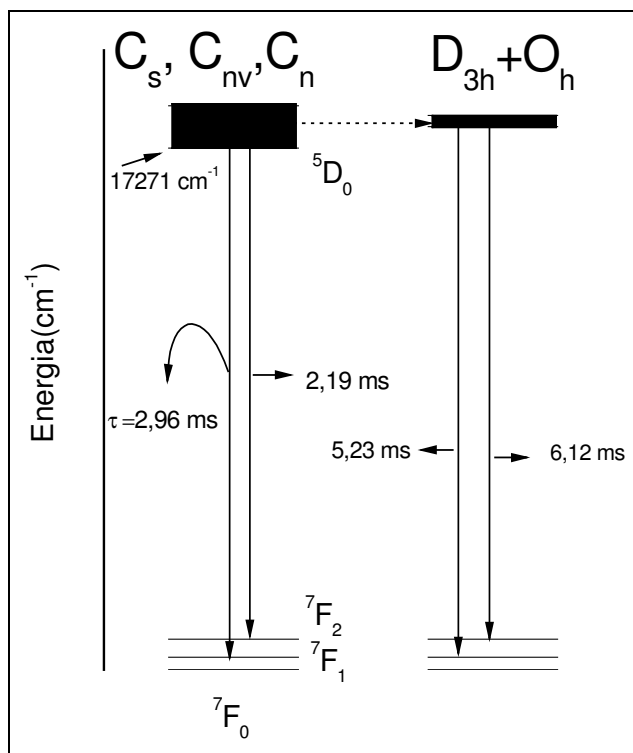


Figura 3.25 - Mecanismo para explicar o tempo de vida do nível excitado 5D_0 do Eu^{3+} .

Exemplo: $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$, λ_{exc} 273 nm, λ_{sem} 590 e 611 nm; Seta pontilhada – transferência de energia.

Os valores de tempo de vida da série La/Eu mantêm-se se entre 1,34 e 6,74 milissegundos (Tabela 3.16). Em fosfinóxidos de európio aromáticos os tempos de vida ficam entre 1,2 e 2,0 ms (NOVO, 1987). Portanto, estes tempos de vida do estado excitado 5D_0 da série La/Eu são considerados altos em relação a vários outros complexos lantanídicos (SÁ et al., 2000). Respeitando-se cada fenômeno em cada sistema, propomos que os tempos de vida mais altos do nível excitado 5D_0 sejam devido aos sítios relativamente mais simétricos com uma possível mistura de J. Isto é, a misturas de J dos níveis 7F_1 e 7F_2 ocorrem induzindo o recobrimento das bandas de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, deste modo pode haver um prolongamento dos tempos de vida. Isto tem sido observado em outros sistemas como o polifosfato de ítrio e de lantânio dopado com európio com tempos de vida da ordem de 4,73 a 7,05 ms (TERNANE et al., 2005) e metafosfato de európio (Oliveira, 2000).

Tabela 3.14 - Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do íon Eu(III) da série $La_{1-x}Eu_x(DFF)_3$ a 298 K.

Fórmula do composto	λ_{exc} (nm)	λ_{emis} (nm)	τ (ms)	
$La_{0,50}Eu_{0,50}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	593	2,44	6,73
		610	6,22	
	393	593	0,959	5,78
		610	1,51	5,26
$La_{0,80}Eu_{0,20}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	593	2,19	5,96
		610	2,88	6,15
	393	593	0,688	5,30
		610	1,24	4,80
$La_{0,90}Eu_{0,10}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	593	2,96	5,23
		610	2,19	6,12
	393	593	0,934	5,57
		610	1,39	5,45
$La_{0,95}Eu_{0,050}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	593	1,34	5,25
		610	4,98	
	393	593	5,26	
		610	1,35	5,28

3.11.6 Espectroscopia Resolvida no Tempo da série $La_{1-x}Eu_x(DFF)_3$

Na série de $Gd_{1-x}Eu_x(DFF)_3$ (Gd/Eu) sintetizada por Scarpari observou-se mudanças nas intensidades das bandas 0-1 e 0-2 do íon Eu (III) através da técnica de Espectroscopia Resolvida no Tempo com tempos de atraso de 8 e 15 ms (SCARPARI, et al., 2001). Deste modo, procurou-se utilizar a mesma técnica para comparar os resultados.

Assim foram obtidos espectros resolvidos no tempo para os $La_{0,50}Eu_{0,50}(DFF)_3$ e $La_{0,80}Eu_{0,20}(DFF)_3$ monitorando-se com tempos de atraso de 8 ms, 15 ms e sem atraso. Os espectros estão apresentados nas figuras 3.26 a 3.28, sendo observado que a banda relacionada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foi ligeiramente desdobrada após os atrasos de excitação. A razão das intensidades entre as bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (I_{02}/I_{01}) em todos os comprimentos de onda de excitação diminuíram com o aumento do atraso (Tabela 3.17). Este comportamento foi similar ao sistema de Gd/Eu, mas na matriz de difenilfosfinato de lantânio a distribuição dos sítios faz com que a emissão do íon európio decaia mais lentamente do que na matriz de gadolínio.

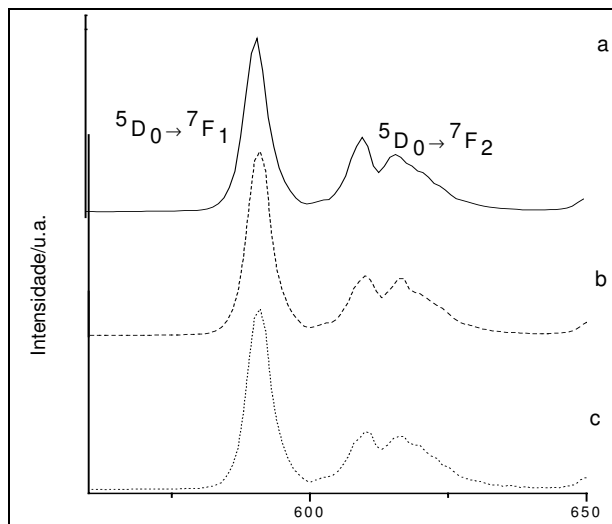


Figura 3.26 -- Espectro resolvido no tempo $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFP})_3$; λ_{exc} 273 nm, a. Sem atraso, b. 8 ms de atraso, c. 15 ms de atraso.

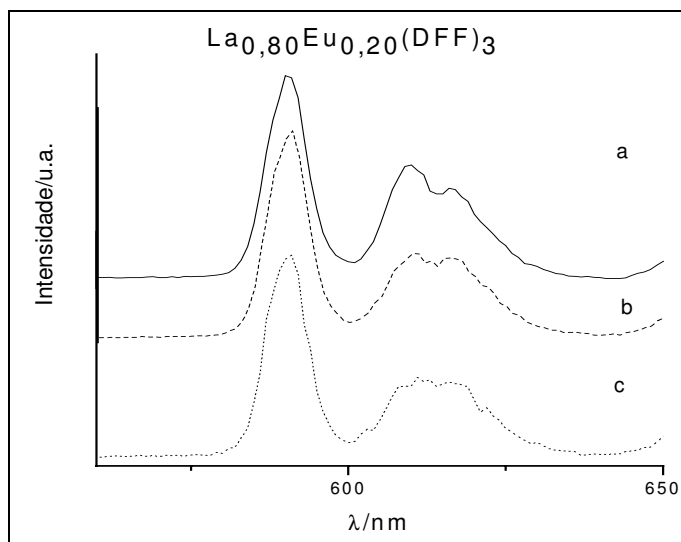


Figura 3.27 - Espectro resolvido no tempo $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFP})_3$; λ_{exc} 393 nm, a. Sem atraso, b. 8 ms de atraso, c. 15 ms de atraso.

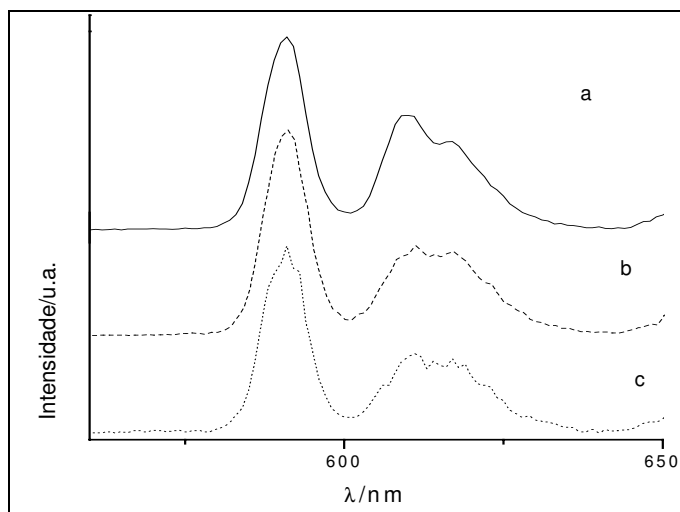


Figura 3.28 - Espectro resolvido no tempo $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFP})_3$; λ_{exc} 465 nm, a. Sem atraso, b. 8 ms de atraso, c. 15 ms de atraso.

Tabela 3.15 - Relações entre as intensidades das bandas relativas das ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Amostra	$I_{0,2}/I_{0,1}$								
	273 nm			393 nm			463 nm		
	0	8 ms	15 ms	0	8 ms	15 ms	0	8 ms	15 ms
$\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}(\text{DFP})_3$	1,04	1,02	1,02	1,22	0,99	0,93	1,17	1,05	0,99
$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFP})_3$	0,97	0,87	0,86	1,09	0,90	0,83	1,13	0,92	0,90

3.11.7 Eficiência quântica, rendimento quântico de emissão e parâmetros de intensidade de Judd- Ofelt

Os resultados obtidos dos coeficientes de emissão espontânea (A_{0j}) da série La/Eu foram extraídos dos espectros de emissão. Os tempos de vida do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ experimentais utilizados para obtenção destes coeficientes foram retirados da Tabela 3.16, apenas com comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e emissão (λ_{ems}) iguais a 273 e 610 nm respectivamente. Estes comprimentos de onda foram escolhidos em relação às medidas de rendimentos quânticos de materiais de iluminação serem obtidas em λ_{exc} e λ_{ems} iguais a 254 e 612 nm respectivamente (BRIL; DEJAGER-VEENI, 1976b). No caso da série La/Eu fez-se medidas de rendimento quântico nos comprimentos de onda de excitação e emissão nas condições de obtenção da eficiência quântica. Deste modo, a determinação da eficiência quântica foi para observar se o efeito antena é reproduzido em relação à concentração, e fenômenos de supressão possam ser distintos na matriz de difenilfosfinato de lantânio.

Os valores dos coeficientes de emissão espontânea A_{01} da série La/Eu ficaram em torno de 50 s^{-1} sendo compatíveis com os valores obtidos para complexos de európio

(SÁ et al., 2000). Os maiores valores dos coeficientes de emissão espontânea A_{0J} ($J = 2, 3$ e 4) para a série La/Eu foram para o $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$ com $59,85, 8,64$ e $7,31 \text{ s}^{-1}$ para A_{02}, A_{03} e A_{04} respectivamente (Tabela 3.18). Os tempos de vida radiativos nesta série variaram de $7,91$ a $9,54$ milissegundos, com eficiências quânticas de $52,25$ a $78,6\%$. Os valores de coeficiente de emissão espontânea demonstram que os tempos de vida experimentais são compatíveis com o sistema de difenilfosfinato de lantânio ativado por európio.

Tabela 3.16 - Resultados de coeficiente de emissão espontânea, eficiência quântica e tempo de vida radiativo, $\lambda_{\text{exc}} 273 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ems}} 612 \text{ nm}$.

Composto	$\tau_{\text{exp}}/\text{ms}$	A_{01}/s^{-1}	A_{02}/s^{-1}	A_{03}/s^{-1}	A_{04}/s^{-1}	$\phi(\%)$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	4,98	50,56	42,67	6,77	4,83	52,2	9,54
$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	6,12	50,56	44,60	7,21	7,18	67,0	9,13
$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	6,15	50,56	59,85	8,64	7,31	78,6	8,47
$\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	6,22	50,62	52,63	7,57	7,30	72,6	7,91
$\text{Eu}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ (Scarpari, 2001)	4,81	49,92	21,40	4,63	2,45	34,3	14,0

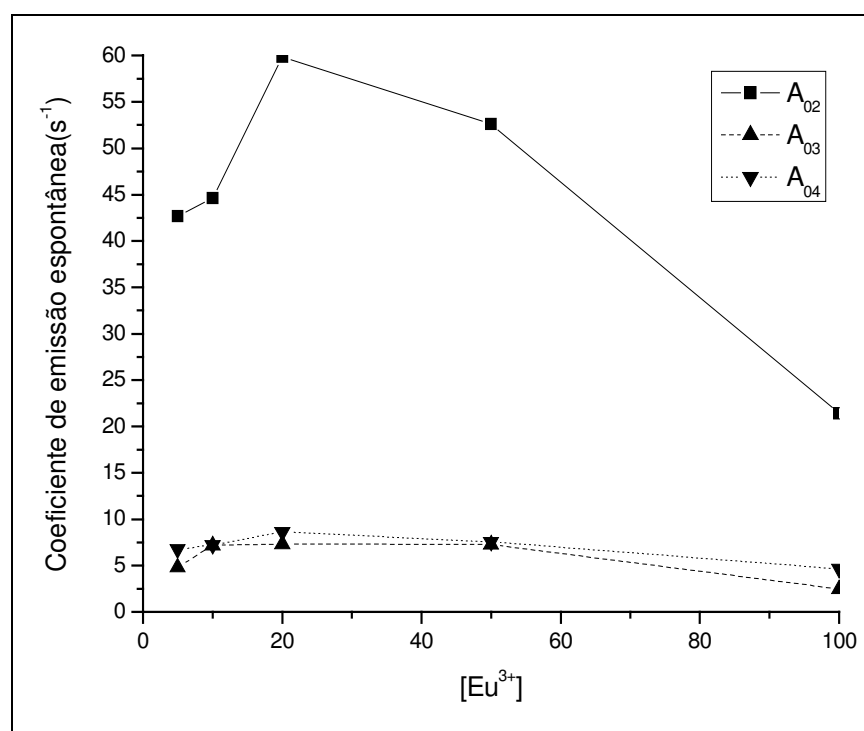


Figura 3.29 - Coeficiente de emissão espontânea versus concentração de Eu(III) na série La/Eu

Os valores de rendimento de quântico da série La/Eu apresentados na tabela 3.19 variaram de $27,9$ a $62,8\%$. Os valores de rendimento quântico são inferiores aos de eficiência quântica, esta diferença se relaciona a eficiência de transferência de energia do ligante para o íon Eu(III) e fótons emitidos que dependem da concentração do íon ativador. Na tabela 3.19 notou-se que os valores da diferença entre o rendimento e a

eficiência foram menores para o $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$. Deste modo, consideramos que no $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$ há a maior diminuição dos processos não radiativos.

Tabela 3.17– Rendimento quântico versus eficiência quântica.

Composto	q(%)	ϕ (%)	$\phi - q$ (%)
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (padrão)	99,0		
$\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}(\text{DFF})_3$	51,0	72,6	21,6
$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}(\text{DFF})_3$	62,8	78,6	15,8
$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$	30,1	67,0	36,9
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,050}(\text{DFF})_3$	27,9	52,2	24,3

Os parâmetros de intensidades das transições $4f-4f$ da série La/Eu apresentados na tabela 3.20 estão entre $1,425$ e $1,999 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ para Ω_2 , e $0,340$ a $0,509 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ para Ω_4 . Os valores de Ω_2 estimam o grau de covalência em uma ligação átomo doador do ligante e íon lantanídeo. No caso da série La/Eu, quanto o efeito do campo ligante possa perturbar a nuvem eletrônica do lantanídeo e deste modo possa aumentar a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Os valores estimados para Ω_2 estão entre 9 a $30 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ para complexos com ligantes orgânicos (SÁ et al., 2000), e para compostos inorgânicos entre 1 a $10 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ (REISFELD; JORGENSEN, 1987). Assim, embora a série La/Eu contenha ligante orgânico, os valores obtidos de Ω_2 estão na faixa dos compostos inorgânicos. Sendo assim, a sugestão para as ligações Eu-O sejam de caráter fortemente eletrostático. Os valores de Ω_4 tiveram ligeiras mudanças não afetando tanto as ligações Eu-O. Na literatura o parâmetro Ω_4 não é muito explorado por ser associado a dureza da matriz.

Tabela 3.18– Parâmetros de Intensidades das transições $4f-4f$ do íon Eu(III) para a série La/Eu.

Composto	$\Omega_2/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{cm}^2$
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	1,425	0,340
$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	1,490	0,493
$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	1,758	0,510
$\text{La}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	1,999	0,509

3.11.8 Considerações relevantes para o $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$

No comportamento térmico do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ foi observado temperaturas de transição de fases e transição vítrea. Para um melhor entendimento foram obtidos um difratograma e um espectro de emissão de luminescência após o tratamento térmico a temperatura de $310 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$.

No espectro de emissão do composto tratado termicamente apresentado na figura 3.30 foi observado que excitando a 273, 394 e 465 nm, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ foi maior do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III) considerando que o sítio de simetria com centro de inversão é favorecido. O comportamento na série La/Eu foi semelhante apenas nas excitações a 273 e 394 nm, notando-se que após o tratamento térmico, o $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ quando excitado a 465 nm favorece também sítios de simetria com centro de inversão, mostrando comportamento contrário dos compostos da série La/Eu. Deste modo, pode-se afirmar um ligeiro arranjo estrutural do composto após o tratamento térmico.

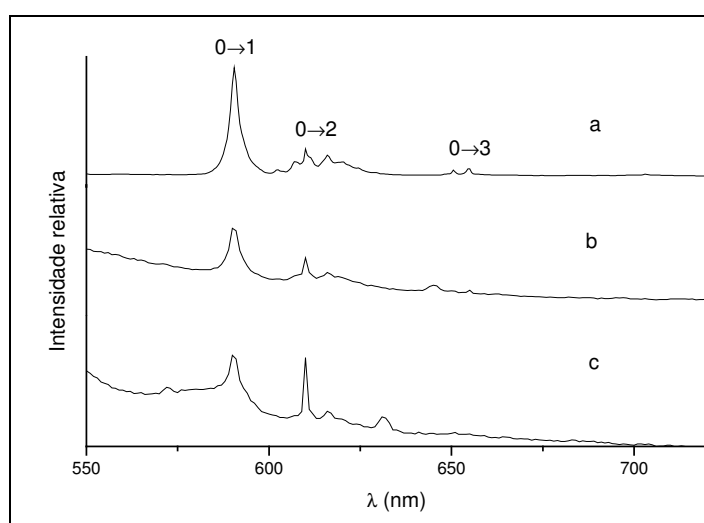


Figura 3.30 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ tratado termicamente a 310 °C.

a. $\lambda_{\text{exc.}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{exc.}}$ 394 nm c. $\lambda_{\text{exc.}}$ 465 nm.

O difratograma obtido não se conseguiu observar mudanças significativas devido à sua baixa resolução. Apenas se observa o desaparecimento dos picos nas direções (010) e $(\bar{1}11)$ e um ligeiro deslocamento de 0,15 Å na $(0\bar{1}3)$ (Tabela 3.21)

Tabela 3.19– Distâncias interplanares e intensidades dos difratogramas obtido para $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ antes de após o tratamento térmico.

()	$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$		$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$ tratado termicamente	
hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
100	12,09	100,0	12,10	100,0
010	6,959	9,75	-	-
$\bar{1}11$	5,043	9,58	-	-
$\bar{2}11$	4,571	28,21	4,555	39,24
210	4,360	27,50	4,364	51,27
$\bar{1}12$	3,532	18,54	3,533	20,05
$0\bar{1}3$	2,875	12,61	2,725	11,03

3.12 Estudos espectroscópicos da série La/Tb

3.12.1 Espectro de excitação da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$

No espectro de excitação do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ apresentado na figura 3.31 fixou-se o comprimento de onda de emissão a 540 nm. Este espectro apresentou uma banda larga de alta intensidade a 273 nm atribuída ao ligante e uma banda de baixa intensidade no intervalo de 368 a 382 nm referente às transições ${}^5\text{D}_3 + {}^5\text{G}_6 + {}^5\text{L}_{10} \leftarrow {}^7\text{F}_6$ do íon térbio. Todos os outros espectros de excitação da série La/Tb tiveram o mesmo perfil.

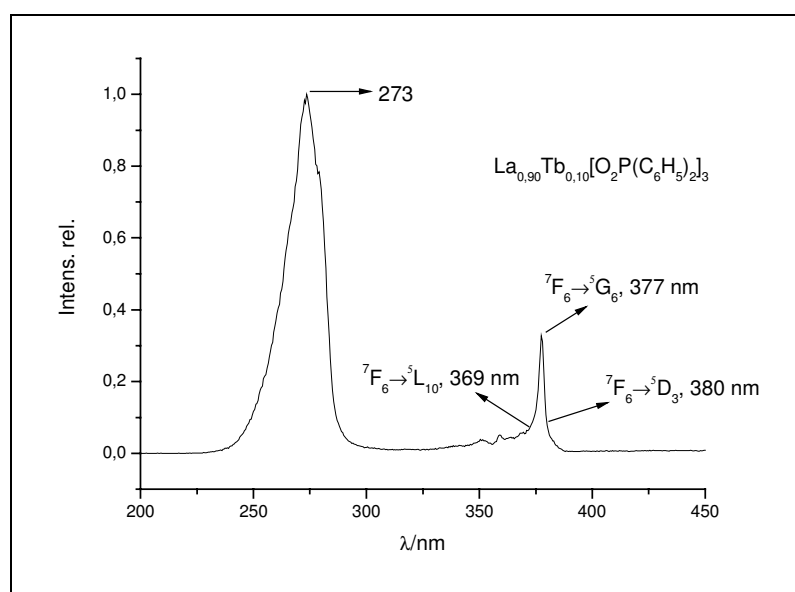


Figura 3.31 - Espectros de excitação da $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{emissão}} 540 \text{ nm}$.

3.12.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$

Nos espectros de emissão da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ foi observado na figura 3.32, quatro bandas referentes às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{3-6}$, sendo a de maior intensidade a 540 nm referente a transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ na região do verde. As atribuições e respectivos comprimentos e número de onda das transições estão na tabela 3.22.

No espectro de emissão observou-se que as bandas se separam apenas em dois componentes, isto leva a mistura de sítios como foi proposto para a série de La/Eu. Segundo a proposta para os sítios O_h e D_{3h} , o nível ${}^5\text{D}_4$ do íon Tb(III) deveria ser desdobrado de quatro a sete componentes, mas isto não foi observado. Portanto, pode-se concluir que os íons Ln(III) estão relativamente em sítios de alta simetria.

Os perfis das bandas observadas foram similares quando foram excitadas a 273 e 377 nm. Não foi possível um estudo de intensidades das transições do íon térbio como na série La/Eu porque várias transições combinam caráter de dipolo magnético (DM) e dipolo elétrico forçado (DE), e nenhuma banda de DM como referência.

Tabela 3.20 - Atribuições dos espectros de emissão da série La/Tb.

Transições	banda /nm	Número de onda/cm ⁻¹
⁵ D ₄ → ⁷ F ₆	488,0	20492
⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	548,5	18232
⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	586,4	17053
⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	621,5	16090

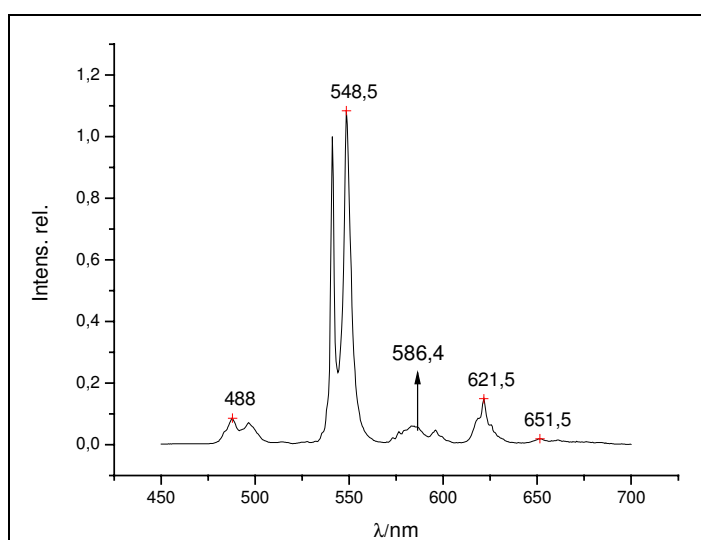


Figura 3.32 - Espectros de emissão da série La_{0,90}Tb_{0,10}(DFP)₃; λ_{excitação} 273 nm, corrigido.

3.12.3 Espectro de excitação obtido a 77 K do La_{0,90}Tb_{0,10}(DFP)₃

No espectro de excitação obtido a 77 K do La_{0,90}Tb_{0,10}[O₂P(Ph)₂]₃ fixou-se o comprimento de onda de emissão a 540 nm (Fig. 3.33) e observou-se uma banda larga de alta intensidade a 270 atribuída à transição $\pi^* \leftarrow n$ e um ombro a 279 nm atribuído a $\pi^* \leftarrow \pi$ do ligante. Observou-se uma banda larga de baixíssima intensidade em relação à banda do ligante com máximo em 377 nm referente às transições ⁵D₃ + ⁵G₆ + ⁵L₁₀←⁷F₆ do íon térbio.

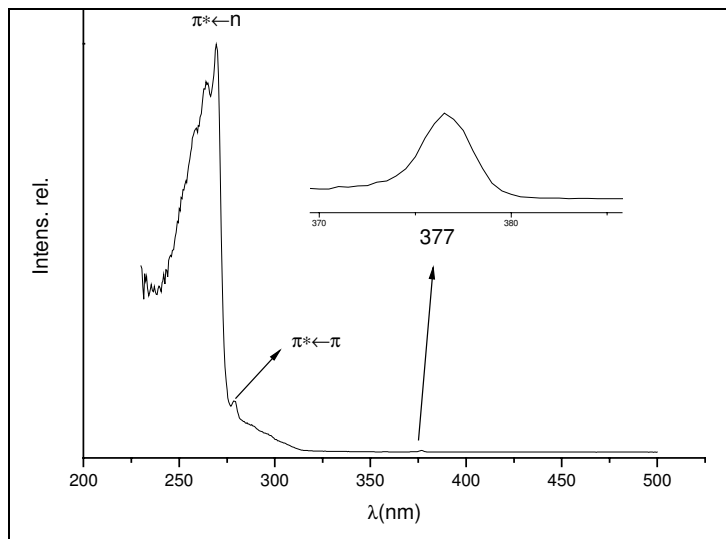


Figura 3.33 - Espectro de excitação do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$ obtido a temperatura à N_2 ; λ_{emis} 535 nm.

3.12.4 Espectro de emissão obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$

No espectro de emissão obtido a 77 K do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$ foi observado na figura 3.34, quatro bandas referentes as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{3-6}$, sendo a de maior intensidade a 540 nm referente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ na região do verde. O espectro de emissão obtido a temperatura do nitrogênio líquido para o $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$ se assemelha ao espectro medido a temperatura ambiente.

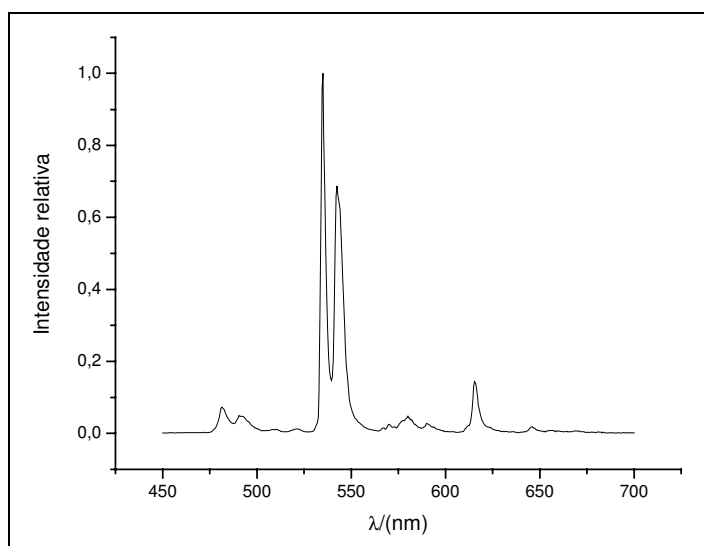


Figura 3.34 - Espectro de excitação do $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFP})_3$ obtido a 77 K.

3.12.5 Decaimento do nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} da série $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{DFP})_3$

As curvas de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_4$ do íon $\text{Tb}(\text{III})$ da série La/Tb apresentadas nas figuras 3.35 a 3.36 foram ajustadas a decaimentos exponenciais de

primeira e segunda ordem conforme o comprimento de onda de excitação e emissão. Estes ajustes foram interpretados como resultado da contribuição de dois ou mais sítios de simetria, em analogia a interpretação da série de La/Eu.

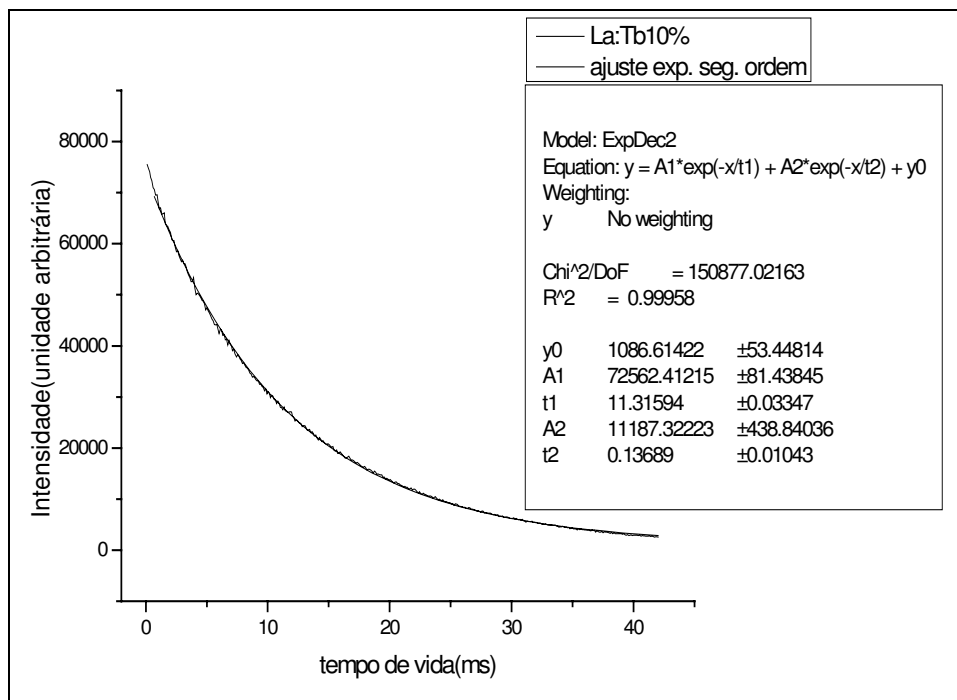


Figura 3.35 - Curva de decaimento do estado excitado 5D_4 do in Tb^{3+} do $La_{0,90}Tb_{0,10}(DFF)_3$. λ_{exc} 273 nm e λ_{ems} 540 nm.

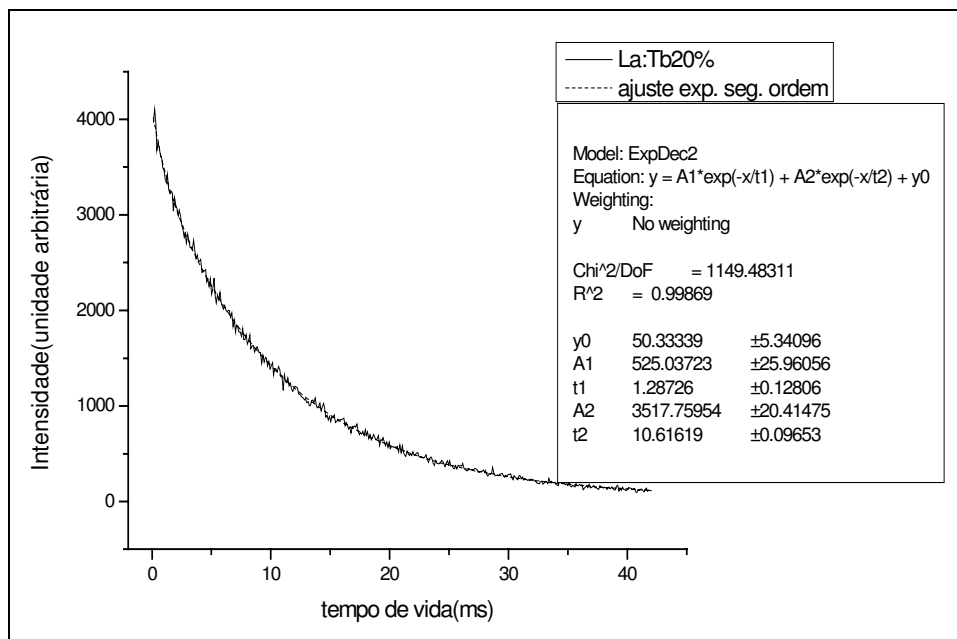


Figura 3.36 - Curva de decaimento do estado excitado 5D_4 do in Tb^{3+} do $La_{0,90}Tb_{0,10}(DFF)_3$. λ_{exc} 377 nm e λ_{ems} 540 nm.

Foram observados tempos de vida da série La/Tb com valores 0,14 a 12,00 milisegundos quando a excitação é via ligante. Na excitação direta no íon Tb(III) foram observados tempos de vida de 0,86 a 11,68 milisegundos na tabela 3.23. Nota-se que valores dos tempos de vida quando excitado no ligante são ligeiramente maiores do que excitado no íon térbio. Os tempos de vida do estado excitado 5D_4 do íon Tb(III) são considerados longos em relação a compostos inorgânicos (REISFELD; GREENBERG; VELAPOLDI, 1972) e complexos de térbio (LIMA; ALVES JÚNIOR; MALTA, 2005). A partir das análises dos tempos de vida da série La/Eu observa-se que os tempos de vida da série La/Tb são geralmente duas vezes maiores. Uma explicação para esta observação seria a mistura de sítios de baixa e alta simetria distribuídos na matriz de difenilfosfinato de lantânio. Outra hipótese seria os recobrimentos entre todos os níveis 7F_J e a banda do tripleto ($J= 3$ a 6) podendo prolongar o tempo de vida do estado excitado 5D_4 (Fig. 3.37).

Tabela 3.21 - Medidas cinéticas da série $La_{1-x}Tb_x(DFF)_3$ a 298 K no λ_{ems} 540 nm.

Complexo	$\lambda_{excitação}/nm$	τ/ms	τ/ms
$La_{0,50}Tb_{0,50}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	11,86	2,76
	377	10,79	2,32
$La_{0,80}Tb_{0,20}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	12,00	2,38
	377	11,68	1,13
$La_{0,90}Tb_{0,10}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	11,32	0,14
	377	10,62	1,29
$La_{0,95}Tb_{0,050}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	11,86	2,85
	377	10,77	1,3
$La_{0,998}Tb_{0,0020}[O_2P(Ph_2)]_3$	273	8,86	2,72
	377	7,15	0,86

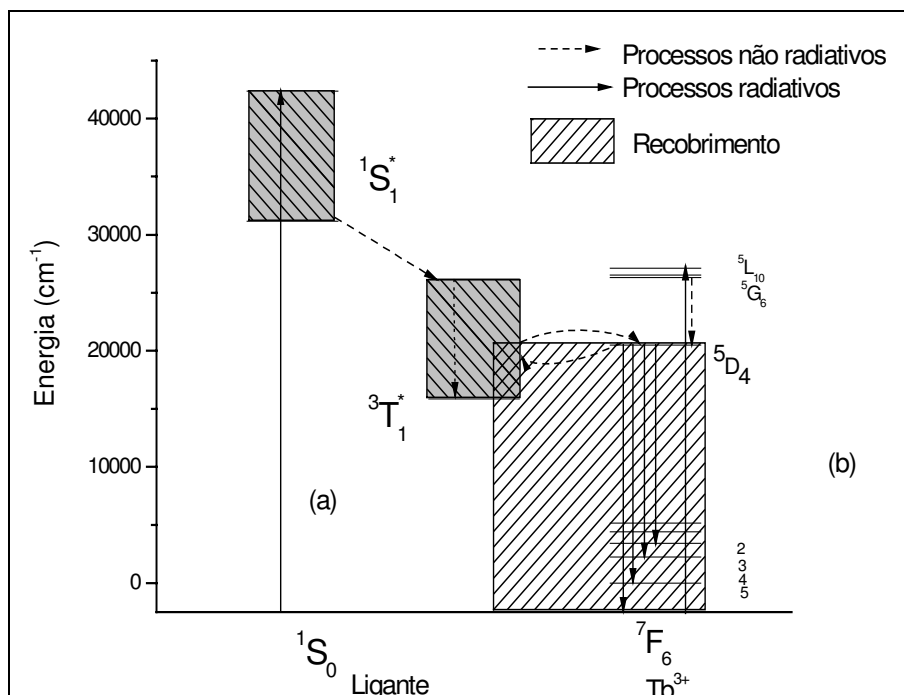


Figura 3.37 - Representação esquemática para transferência de energia na série La/Tb (a) via ligante; (b) via íon Tb(III); retângulo com região hachurada significa recobrimento dos níveis do íon Tb(III) e do estado tripleto do ligante; a banda do singleto foi retirada do espectro de excitação dos compostos da série La/Tb e a banda do tripleto foi retirada do $\text{Gd}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$.

3.12.6 Rendimento quântico de emissão para a série La/Tb

Os rendimentos quânticos de emissão para os complexos da serie La/Tb estão na faixa de 13,1 a 52,3% (Tabela 3.24). Estes valores foram comparados com o padrão $\text{GdBMgO}_7:\text{Ce},\text{Tb}$ e tiveram um valor ótimo em torno de 20% de térbio.

Tabela 3.22 - Rendimento quântico de emissão da serie La/Tb.

Composto	$q_{\text{Tb}}(\%)$
$\text{GdBMgO}_7:\text{Ce},\text{Tb}$	95,0
$\text{La}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}(\text{DFF})_3$	39,9
$\text{La}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}(\text{DFF})_3$	52,3
$\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$	51,0
$\text{La}_{0,99}\text{Tb}_{0,010}(\text{DFF})_3$	17,4
$\text{La}_{0,998}\text{Tb}_{0,0020}(\text{DFF})_3$	13,1

3.13 Estudo espectroscópico da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$

3.13.1 Espectros de excitação da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$

A obtenção dos espectros de excitação da série La/Ce/Eu incluem o $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$. No espectro de excitação do $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ (Fig. 3.38) foi fixado um comprimento de onda a 425 nm e foi observado três bandas largas com

máximos em 254, 284 e 350 nm. Este comprimento de onda de 425 nm foi fixado abaixo do nível tripleto do ligante situado em 433 nm. Nos espectros de excitação dos $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$ e $\text{La}_{0,98}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$ (Fig. 3.39) foi fixado o comprimento de onda de emissão em 612 nm da banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e observou-se duas bandas largas, a de maior intensidade a 273 nm do ligante e a 313 nm atribuída a transição eletrônica $5d \leftarrow 4f$ do íon Ce(III). As demais bandas na região de 350 a 550 nm já foram atribuídas para o íon európio na série La/Eu.

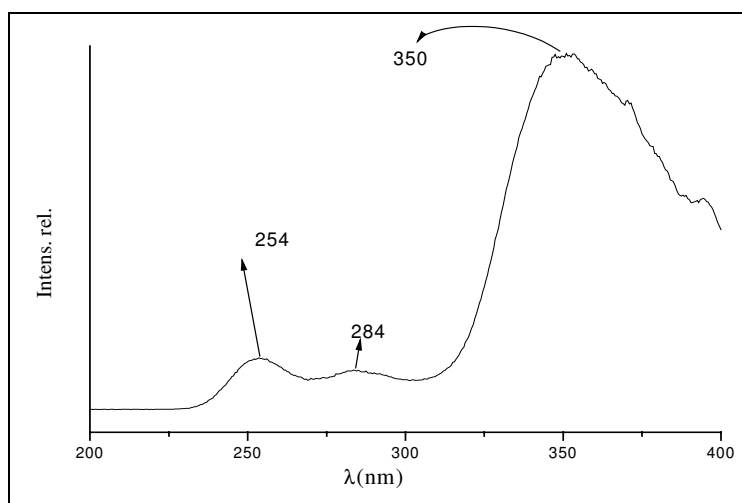


Figura 3.38 - Espectro de excitação da amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{emissão}} 425$ nm, corrigido.

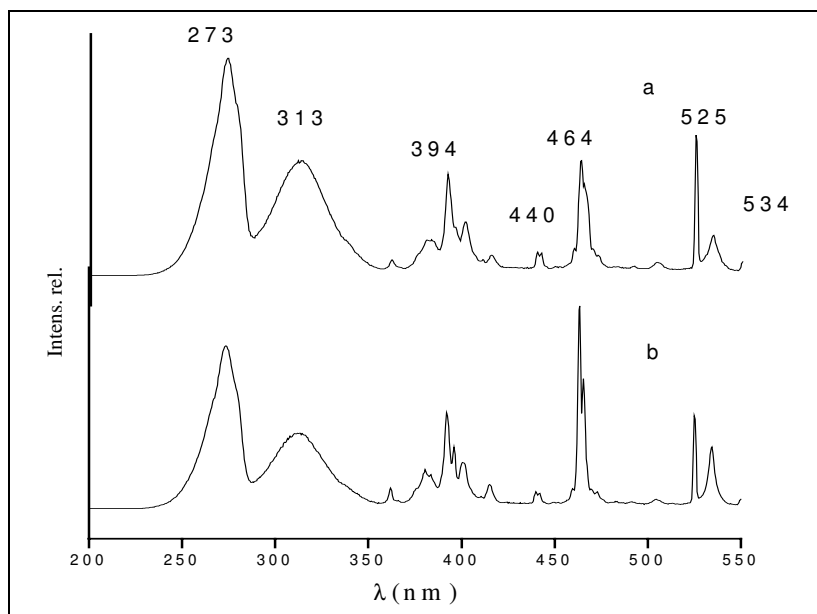


Figura 3.39 - Espectro de excitação: a. $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$, b. $\text{La}_{0,98}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$

$\lambda_{\text{exc}} 612$ nm, não corrigidos.

3.13.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$

Os espectros de emissão dos $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$ e $\text{La}_{0,98}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$ (Fig. 3.40) foram excitados a 273 nm na banda do ligante, 313 na banda $4f \rightarrow 5d$ do íon Ce(III) e 394 e 465 nm nas bandas do íon Eu(III) e observou-se as transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$), sendo as duas bandas mais intensas correspondente as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com máximos a 590 nm e 610 nm referente aos níveis do íon Eu^{3+} . Notou-se que os sítios com centro de inversão foram favorecidos nas três primeiras excitações. A excitação a 465 nm favoreceu os sítios sem centro de inversão.

Para obter o espectro de emissão do $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ foi excitado a 254, 284 e 350 nm mas não houve detecção de transições eletrônicas do Ce(III) e do ligante.

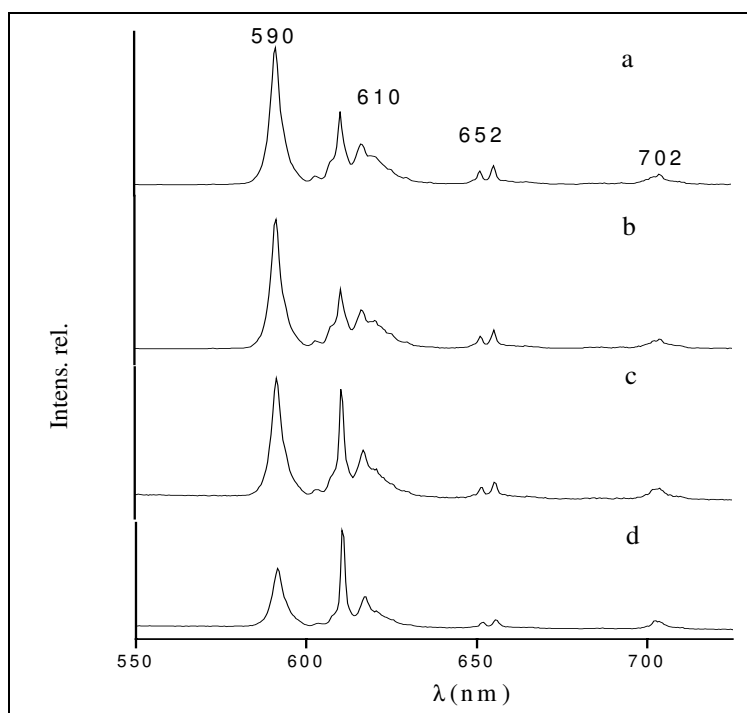


Figura 3.40 - Espectro de emissão da $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$; a. $\lambda_{\text{excitação}}$ 273 nm; b. $\lambda_{\text{excitação}}$ 313 nm; c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 493 nm. c. $\lambda_{\text{excitação}}$ 463 nm.

3.13.3 Espectro de excitação obtido a 77 K do $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$

No espectro de excitação obtido a 77 K do $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$ observou-se três bandas em 270, 279 e 312 nm, sendo as duas primeiras atribuídas ao ligante e a última ao íon cério (Fig. 3.41). As bandas do ligante já foram atribuídas nos espectros de excitação obtidos em N_2 líquido para os complexos La/Eu e La/Tb. A banda do íon

Ce^{3+} referente à transição eletrônica $5d \leftarrow 4f$ sofreu deslocamento para região de maior energia comparada ao espectro obtido a 298 K.

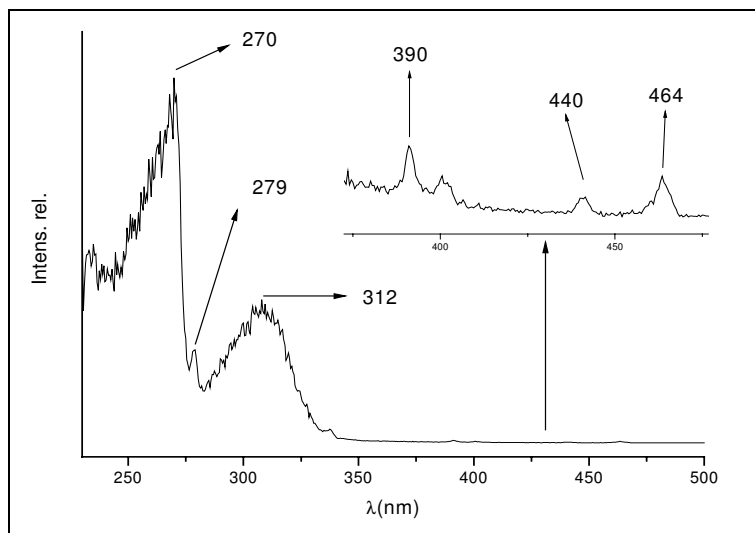


Figura 3.41 - Espectro de excitação do $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFP)_3$ obtido a temperatura do N_2 ; λ_{ems} 612 nm.

3.13.4 Espectro de emissão obtido a 77 K do $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFP)_3$

No espectro de emissão obtido a temperatura do N_2 líquido do $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFP)_3$ (Fig. 3.42) excitou-se na banda do cério a 312 nm e foram observadas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1-4$) do íon európio. Nenhuma transição referente ao Ce(III) foi observada. Deste modo, houve transferência de energia dos níveis do Ce(III) para o Eu(III). Corroborando os resultados dos espectros obtidos a temperatura ambiente. As emissões do íon Eu(III) foram num ambiente de alta simetria com predominância de sítios centrossimétricos, já que a transição 0-1 do Eu(III) tem alta intensidade.

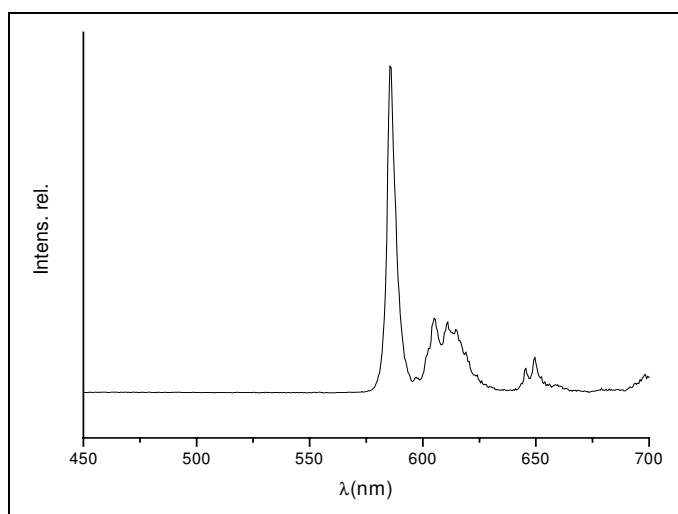


Figura 3.42– Espectro de emissão do $La_{0,94}Ce_{0,05}Eu_{0,01}(DFP)_3$ obtido a 77 K; λ_{exc} 312 nm.

3.13.5 Decaimento do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$

Os tempos de vida do estado excitado 5D_0 do íon európio para a série La/Ce/Eu foram de 0,45 a 5,98 ms (tabela 3.25). Estes tempos de vida foram interpretados igualmente aos da série La/Eu. As curvas de decaimento da série La/Ce/Eu foram ajustadas para primeira e segunda ordem e tiveram os mesmos perfis das curvas da série La/Eu.

Tabela 3.23 - Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do íon $\text{Eu}(\text{III})$ da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$ a 298 K.

Composto	$\lambda_{\text{excitação}}$	$\lambda_{\text{emissão}}$	$\tau(\text{ms})$	$\tau(\text{ms})$
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$	273	590	5,60	1,43
		612	5,80	1,29
	308	590	5,98	1,83
		612	5,56	1,08
	393	590	5,93	1,44
		612	5,21	1,06
	464	590	4,96	0,45
		612	5,06	1,19
$\text{La}_{0,98}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}(\text{DFF})_3$	273	590	5,07	1,05
		612	5,91	1,33
	308	590	5,80	1,57
		612	5,78	1,04
	393	590	5,90	1,39
		612	5,12	1,07
	464	590	4,81	0,48
		612	4,97	1,03

3.13.6 Eficiência quântica, rendimento quântico e coeficiente de emissão espontânea da série $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$

Os resultados obtidos dos coeficientes de emissão espontânea para a série La/Ce/Eu foram compatíveis com os determinados para a série La/Eu. Os valores dos coeficientes de emissão espontânea A_{02} são menores do que A_{01} , isto pode estar relacionado a um efeito do campo ligante relativamente fraco (Tabela 3.26). O valor da eficiência quântica da série La/Ce/Eu diminui com a diminuição do íon Ce(III) na matriz difenilfosfinato. Os valores de 61,7 e 54,6% estão compatíveis com os tempos de vida do estado excitado apresentados.

Tabela 3.24 - - Resultados de coeficiente de emissão espontânea, eficiência quântica e tempo de vida radiativo, λ_{exc} 273 nm, λ_{ems} 612 nm da série La/Ce/Eu.

Composto	$\tau_{\text{exp}}/\text{ms}$	A_{01}/s^{-1}	A_{02}/s^{-1}	A_{03}/s^{-1}	A_{04}/s^{-1}	$\phi(\%)$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,05}\text{Eu}_{0,01}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	5,80	50,49	47,58	5,13	3,15	61,7	9,40
$\text{La}_{0,98}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$	5,07	50,56	47,68	5,99	3,43	54,6	9,29

O rendimento quântico para a série La/Ce/Eu diminui drasticamente em relação a série La/Eu. Isto pode estar relacionado por uma maior absorção por parte do íon Ce(III) devido a sua transição f-d.

Tabela 3.25– Rendimento quântico versus eficiência quântica da série La/Ce/Eu.

Composto	q(%)	ϕ (%)	$\phi - q$ (%)
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (padrão)	99,0		
La _{0,94} Ce _{0,05} Eu _{0,01} [O ₂ P(Ph) ₂] ₃	2,4	61,7	59,3
La _{0,98} Ce _{0,01} Eu _{0,01} [O ₂ P(Ph) ₂] ₃	3,3	54,6	51,3

Os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt da série La/Ce/Eu estão compatíveis com os resultados já discutidos para a série de La/Eu.

Tabela 3.26– Parâmetros de Intensidades das transições 4f-4f do íon Eu(III) para a série La/Ce/Eu.

Composto	$\Omega_2/10^{-20}\text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20}\text{cm}^2$
La _{0,94} Ce _{0,05} Eu _{0,01} [O ₂ P(Ph) ₂] ₃	1,535	0,238
La _{0,98} Ce _{0,01} Eu _{0,01} [O ₂ P(Ph) ₂] ₃	1,541	0,240

3.14 Estudo espectroscópico da série La_{1-(x+y+z)}Ce_xEu_yTb_z[O₂P(Ph)₂]₃

3.14.1 Espectros de excitação da série La_{1-(x+y+z)}Ce_xEu_yTb_z[O₂P(Ph)₂]₃

As transições eletrônicas referentes aos íons Eu (III) e Tb(III) já foram atribuídas nos espectros das séries de La/Eu e La/Tb.

Nos espectros de excitação do La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}[O₂P(Ph)₂]₃ (Fig. 3.43 a 3.45) foi fixado os comprimentos de onda de emissão a 547 nm na banda do térbio e em 590 e 610nm na banda do európio sendo observados a presença de duas bandas largas, uma de alta intensidade a 271 nm atribuída ao ligante e outra menos intensa a 308 nm atribuída a transição eletrônica $5d \leftarrow 4f$ do íon Ce(III). As transições eletrônicas a 393 nm e 463 nm referentes ao íon európio, a 377 nm referente ao íon térbio e a 440 nm atribuída à contribuição de acoplamento vibrônico foram observadas com ampliações por terem baixíssimas intensidades em relação às bandas do ligante e do íon Ce³⁺. Nos demais compostos da série La/Ce/Eu/Tb foram observadas as mesmas transições referentes aos íons Eu(III) e Tb(III), apenas mudando as áreas das bandas em relação a concentração desses íons. As relações (η_L/η_{Ce}) entre as áreas das bandas do ligante (η_L) e do íon Ce³⁺ (η_{Ce}) demonstram que há mais de uma possibilidade de transferência de energia para os íons Eu³⁺ e Tb³⁺.

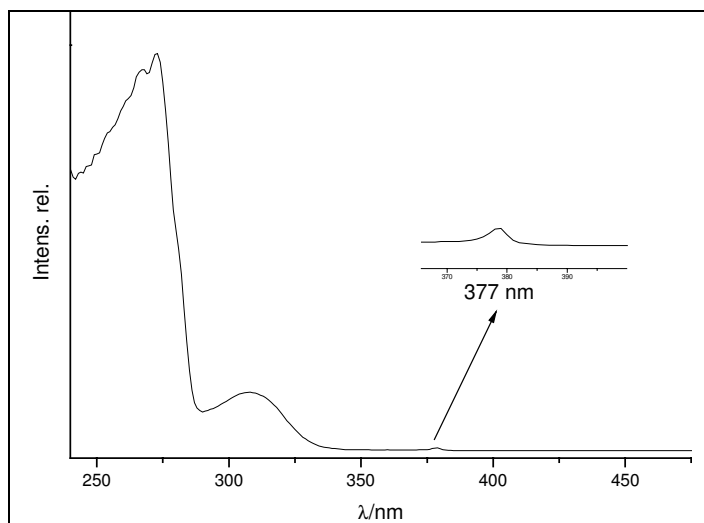


Figura 3.43 - Espectro de excitação da amostra La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFP)₃ λ_{emissão} 540 nm, corrigido.

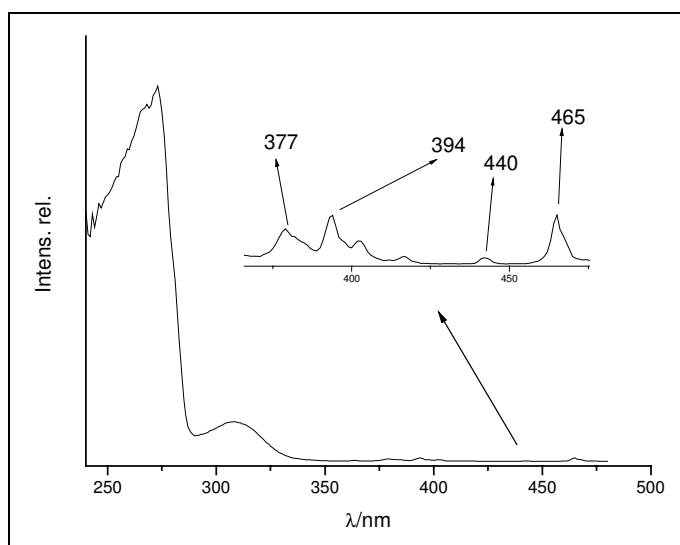


Figura 3.44 - Espectro de excitação da amostra La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFP)₃ λ_{emissão} 590 nm, corrigido.

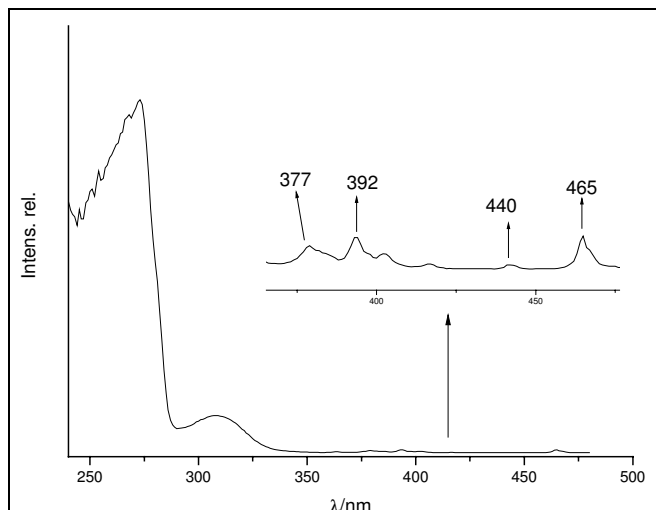


Figura 3.45 - Espectro de excitação da amostra $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$ $\lambda_{\text{emissão}} 612 \text{ nm}$, corrigido.

3.14.2 Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$

Nos espectros de emissão da série La/Ce/Eu/Tb (Fig. 3.46-3.47 e 3.49-3.51) observou-se seis emissões, duas a 490 e 540 nm referente às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{4-5}$ do íon térbio e mais quatro a 590, 615, 654 e 702 nm atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1-4$) do íon európio quando excitados através da banda do ligante. Observou-se que as intensidades das transições tanto de Eu(III) quanto de Tb(III) dependem das concentrações dos íons ativadores (Fig. 3.46). Na excitação a 308 nm através da transição do íon Ce(III) (Fig. 3.47) observou-se nos complexos com 5 e 10% de íon Tb^{3+} que a intensidade da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ foi maior em relação as transições do íon európio. Este fato pode ser relacionado a uma maior probabilidade de transferência de energia do cério para o térbio (Fig. 3.48).

No espectro de emissão do $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph}_2)]_3$ quando excitado na banda do térbio a 377 nm, observou-se as mesmas bandas tanto para o íon Tb^{3+} quanto para o íon Eu^{3+} sendo a de maior intensidade a 540 nm referente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ na região do verde. Em todos os espectros de emissão da série quaternária excitados a 377 nm mostram que as intensidades das transições do térbio são maiores do que de európio (Fig. 3.49)

Nos espectro de emissão da série quaternária excitados diretamente a 393 e 465 nm através do íon Eu(III) (Fig.3.50 e 3.51) observou-se apenas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1-4$) do íon európio favorecendo sítios sem centro de inversão.

Em todos os espectros de emissão da serie quaternária se observou que a concentração dos íons európio e térbio e as posições do nível energético do cério e do tripleto do ligante influenciaram nas intensidades das transições. Deste modo, uma mistura de cores de emissão foi favorecida nesses complexos especialmente quando se excita a 273 nm os $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$ e $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$ que podem apresentar cores verde clara e vermelha clara respectivamente.

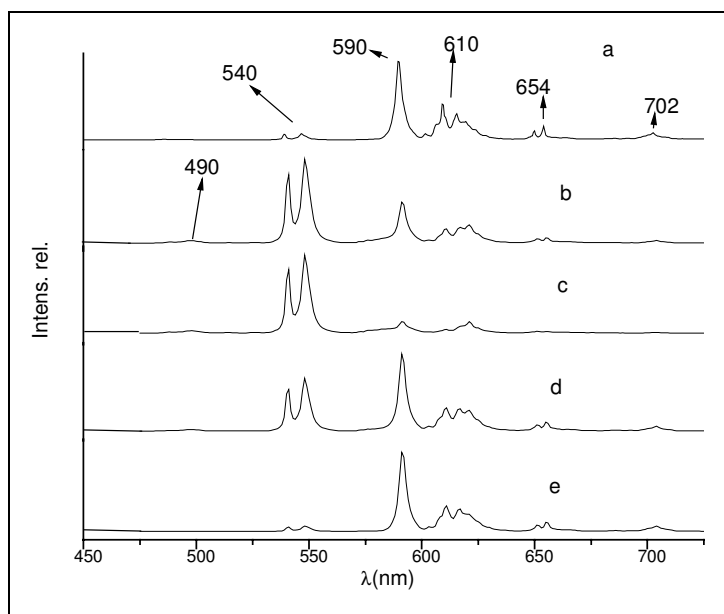


Figura 3.46 - Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_y\text{Eu}_x\text{Tb}_z(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{excitação}} 273 \text{ nm}$.
 a. $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$, b. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$, c. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$.
 d. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$, e. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,01}(\text{DFF})_3$.

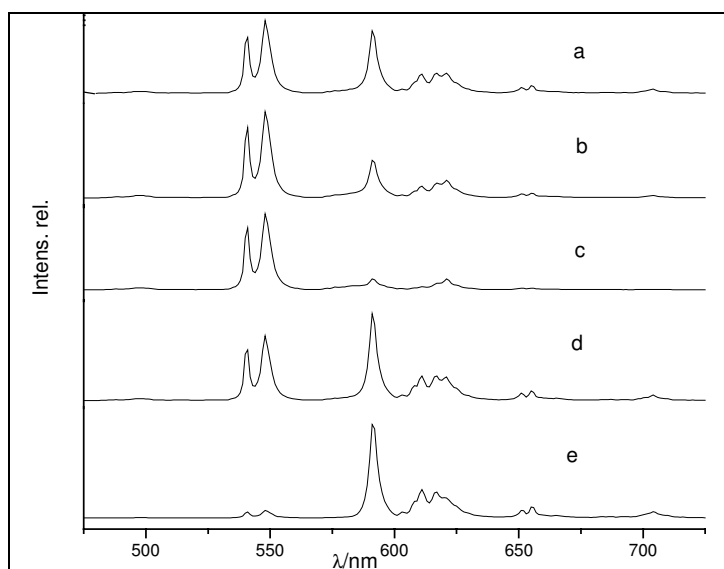


Figura 3.47– Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_y\text{Eu}_x\text{Tb}_z(\text{DFF})_3$; $\lambda_{\text{excitação}} 308 \text{ nm}$.
 a. $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$, b. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$, c. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$.
 d. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$, e. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,01}(\text{DFF})_3$.

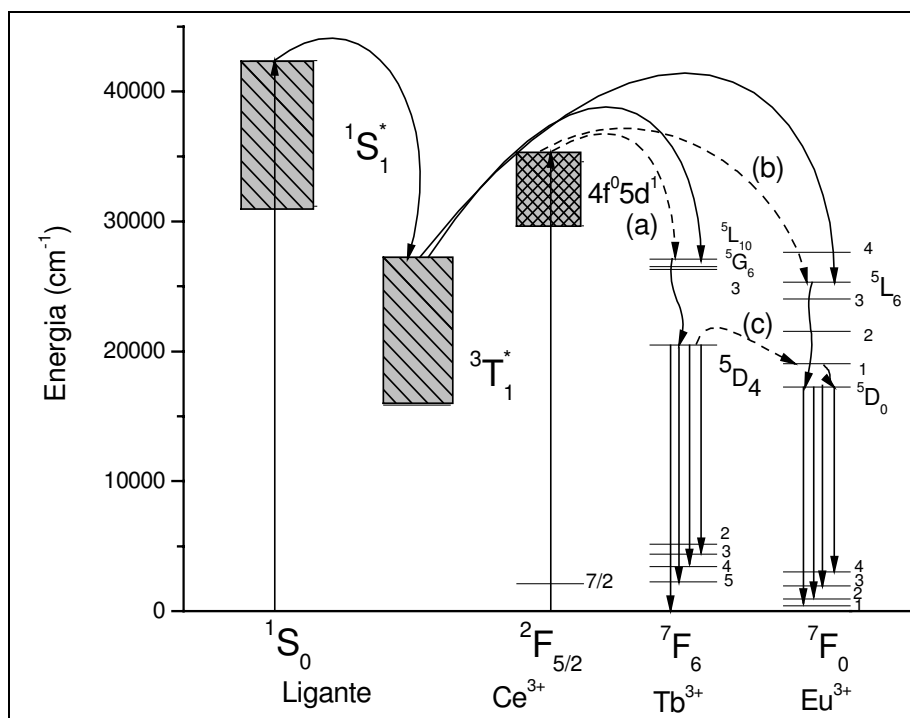


Figura 3.48 - Diagrama de níveis para explicar a transferência de energia da série quaternária La/Ce/Eu/Tb.

As setas pontilhadas são para destacar a transferência de energia (a), (b) e (c); (a) Transferência de energia do Ce(III) para o Tb(III); (b) Transferência de energia do Ce(III) para o Eu(III); (c) Transferência de energia do Tb(III) para o Eu(III).

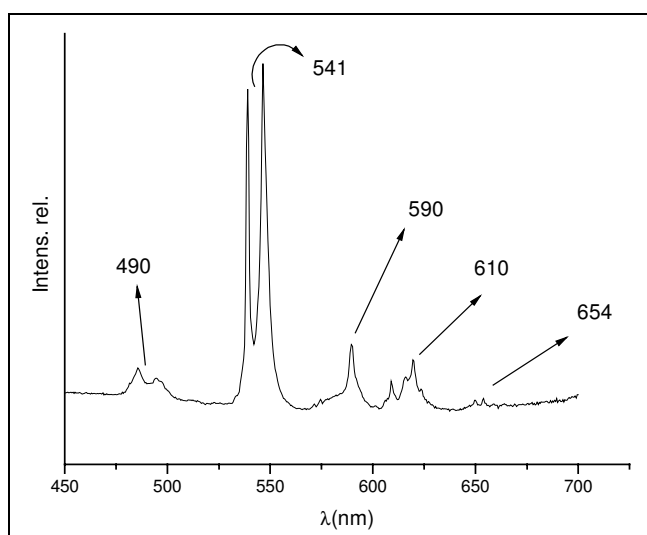


Figura 3.49 - Espectro de emissão do $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$; $\lambda_{\text{excitação}} 377 \text{ nm}$.

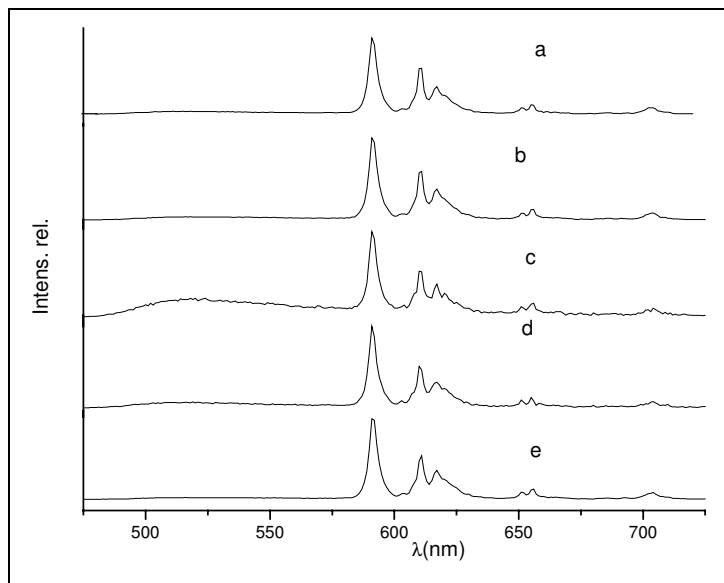


Figura 3.50– Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{DFP})_3$; $\lambda_{\text{excitação}} 394 \text{ nm}$.
 a. $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$, b. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$, c. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$,
 d. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFP})_3$, e. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,01}(\text{DFP})_3$.

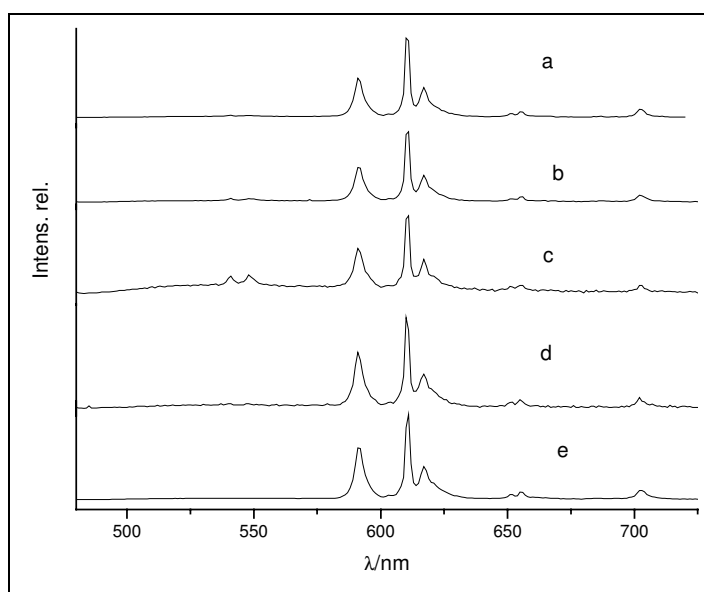


Figura 3.51– Espectros de emissão da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{DFP})_3$; $\lambda_{\text{excitação}} 465 \text{ nm}$.
 a. $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$, b. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$, c. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$,
 d. $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFP})_3$, e. $\text{La}_{0,88}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,01}(\text{DFP})_3$.

3.14.3 Decaimentos do níveis emissores $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} da série $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{DFP})_3$

Selecionou-se os $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFP})_3$ e $\text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFP})_3$ para medir os tempos de vida dos estados excitados dos íons $\text{Eu}(\text{III})$ e $\text{Tb}(\text{III})$ para representar a série $\text{La}/\text{Ce}/\text{Eu}/\text{Tb}$. Esta escolha teve base nas intensidades observadas nos espectros de emissão dos compostos desta série.

Os tempos de vida do estado excitado 5D_0 do íon Eu(III) e 5D_4 do íon Tb(III) ficaram na faixa de 0,93 a 7,93 ms e 0,87 a 11,7 ms respectivamente (Tabela 3.29). Esses valores estão em concordância com as séries La/Eu e La/Tb. Em analogia as séries citadas, propõe-se a misturas de sítios, onde os decaimentos com menores tempos de vida são atribuídos aos sítios de baixa simetria sem centro de inversão, e os tempos de vida mais longos atribuídos a sítios de alta simetria.

Tabela 3.27- Tempo de vida do estado excitado 5D_0 do íon Eu(III) da série $La_{1-(x+y+z)}Ce_xEu_yTb_z(DFF)_3$ a 298 K.

Composto	$\lambda_{excitação}$	$\lambda_{emissão}$	$\tau(ms)$	$\tau(ms)$
$La_{0,95}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10} (DFF)_3$	273	540	11,7	1,26
		590	7,62	1,03
		612	7,93	3,10
	308	540	10,9	0,87
		590	6,90	1,05
		612	6,53	1,02
	377	540	10,8	0,94
		590	5,92	0,98
		612	5,77	0,95
	393	540	7,88	1,15
		590	5,30	0,97
		612	5,48	1,39
464	540	7,65	0,95	
	590	5,01	0,96	
	612	5,17	1,25	
$La_{0,95}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,05} (DFF)_3$	273	540	10,9	1,24
		590	7,77	1,03
		612	7,94	3,18
	308	540	10,8	1,20
		590	6,78	1,23
		612	6,49	1,56
	377	540	10,2	1,23
		590	5,60	1,33
		612	5,54	1,01
	393	540	6,99	1,13
		590	5,15	1,12
		612	5,24	1,17
464	540	7,64	1,23	
	590	4,99	1,22	
	612	5,23	1,18	

3.14.4 Rendimento quântico da série quaternária

O rendimento quântico da série quaternária se encontram entre 42,2-67,4% comparado com o padrão $Y_2O_3:Eu$ e 3,1-4,9% comparado com o $GdBMgO_7:Ce,Tb$ (Tabela 3.30). Os valores comparados com o rendimento quântico do íon Eu(III) estão relativamente ótimos, mas comparando-se com o rendimento quântico do íon Tb(III) há uma diminuição muito grande. Este fato estaria a absorção do cério, mas por outro lado,

também afetaria o rendimento quântico quando comparado com o $Y_2O_3:Eu$. Levando em conta o erro relativo da medida de 10% (Bril, De Javenis, 1976), a medida deveria ser feita com um padrão que emita nas tres regiões espectrais, ou seja tricolor.

Tabela 3.28 - Rendimento quântico da série quaternária.

Composto	$q_{Eu}(\%)$	$q_{Tb}(\%)$
$Y_2O_3:Eu$	99,0	
GdBMgO ₇ :Ce,Tb		95,0
$La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$	64,3	4,7
$La_{0,84}Ce_{0,010}Eu_{0,050}Tb_{0,10}(DFF)_3$	63,3	4,6
$La_{0,88}Ce_{0,010}Eu_{0,010}Tb_{0,10}(DFF)_3$	42,2	3,1
$La_{0,84}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,050}(DFF)_3$	67,4	4,9
$La_{0,88}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,010}(DFF)_3$	55,4	4,0

3.15 Diagrama de cromaticidade

As coordenadas x e y para montagem dos diagramas de cromaticidade foram retiradas dos espectros de emissão excitados nos comprimentos de onda a 273, 392 e 465 nm para a série La/Eu, 273 e 377 nm para a série La/Tb, e 273, 308, 377, 392 e 465 nm para a série quaternária. As coordenadas x e y dos compostos sintetizados foram comparadas com coordenadas de sólidos inorgânicos referentes a padrões para materiais utilizados em tubos de raios catódicos.

Na Tabela 3.31, observa-se para os compostos de európio uma variação de 0,32 a 0,58 e 0,38 a 0,48 para as coordenadas x e y respectivamente. As coordenadas obtidas no espectro de emissão com comprimento de onda de excitação a 273 nm foram que mais aproximaram das coordenadas do padrão vanadato de ítrio e európio (Tabela 3.32). As coordenadas da série La/Tb variam 0,26 a 0,38 e 059 a 060 para x e y respectivamente. As coordenadas obtidas no espectro de emissão excitado a 377 nm foram que mais aproximaram do padrão de sulfeto de cádmio (Tabela 3.33).

A finalidade dos compostos da série quaternária foi para obtenção de luz branca a partir da mistura de cores azul, verde e vermelha. As coordenadas dos compostos da série La/Ce/Eu/Tb variaram de 0,37 a 0,60 e 0,38 a 0,60 para x e y respectivamente (Tabela 3.29). A maioria dos materiais que emitem luz branca utilizados na área da iluminação precisam ter um rendimento com uma temperatura de cor entre 4800 e 6000 K. A partir das coordenadas utilizadas para esses materiais (Tabela 3.28) comparamos com a série quaternária, o composto com perfil mais próximo foi $La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$ quando excitado a 273 nm.

Tabela 3.29– Coordenadas do diagrama de cores das séries $La_{1-x}Ln(DFF)_3$; sendo (Ln = Eu ou Tb).

Composto	coord..	λ_{exc} 273 nm	λ_{exc} 377 nm	λ_{exc} 392 nm	λ_{exc} 465 nm
$La_{1-x}Eu_x(DFF)_3$	x	0,58		0,32	0,46
	y	0,38		0,41	0,48
$La_{1-x}Tb_x(DFF)_3$	x	0,32	0,26		
	y	0,60	0,59		

Tabela 3.30- Fonte padrão para diagrama de cromaticidade.

Fonte	x	y
Lâmpada fluorescente * $T_{cor} = 4800K$	0,35	0,37
Sol $T_{cor} = 6000K$	0,32	0,33
Luminóforo vermelho (vanadato de ítrio európio)	0,68	0,32
Luminóforo verde (sulfeto de zinco cádmio)	0,28	0,60
Luminóforo azul (sulfeto e zinco)	0,15	0,07

* - Temperatura de Cor é a grandeza que expressa a aparência de cor da luz, sendo sua unidade o Kelvin (K). Quanto mais alta a temperatura de cor, mais branca é a cor da luz. A luz quente é que tem aparência de cor amarelada e a temperatura de cor baixa: (menor que 3000 K). A luz fria, ao contrário, tem aparência azul - violeta, com temperatura de cor elevada: (6000 K ou mais). A luz branca natural é aquela emitida pelo sol em céu aberto ao meio dia, cuja temperatura de cor é 5800 K.

Tabela 3.31– Coordenadas do diagrama de cores da série quaternária.

<i>Composto</i>	coord.	λ_{exc} 273 nm	λ_{exc} 308 nm	λ_{exc} 363 nm	λ_{exc} 394 nm	λ_{exc} 465 nm
$La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,10}(DFF)_3$	x	0,37	0,48	0,45	0,58	0,55
	y	0,45	0,51	0,52	0,40	0,40
$La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,05}Tb_{0,10}(DFF)_3$	x	0,44	0,43	0,41	0,58	0,60
	y	0,54	0,55	0,56	0,40	0,39
$La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,01}Tb_{0,10}(DFF)_3$	x	0,38	0,40	0,36	0,45	0,50
	y	0,60	0,60	0,60	0,49	0,46
$La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,05}(DFF)_3$	x	0,52	0,51	0,42	0,53	0,57
	y	0,47	0,48	0,53	0,43	0,40
$La_{0,79}Ce_{0,010}Eu_{0,10}Tb_{0,01}(DFF)_3$	x	0,63	0,62	0,53	0,60	0,63
	y	0,37	0,37	0,44	0,38	0,37

3.16 Difração de Raios-X a partir de luz síncroton

Os difratogramas dos complexos de $La_{0,90}Eu_{0,10}[O_2P(C_6H_5)_2]_3$, $La_{0,90}Tb_{0,10}[O_2P(C_6H_5)_2]_3$ e $La_{0,79}Ce_{0,01}Eu_{0,10}Tb_{0,10}[O_2P(Ph)_2]_3$ foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) para coletar dados para indexação e um possível refinamento de estrutura.

Nos difratogramas (Fig. 3.52 a 3.54) destes complexos se observou vários picos de difração, sendo o de maior intensidade em $7^\circ(2\theta)$. Os resultados foram melhorados na razão sinal/ruído e foram reveladas muitas reflexões que não tinham sido detectadas nas medidas efetuadas no Difrâmetro convencional do Instituto de Química da

UNESP. A posição dos picos de difração foi praticamente às mesmas em relação à interpretação de SCARPARI (SCARPARI, 2001)

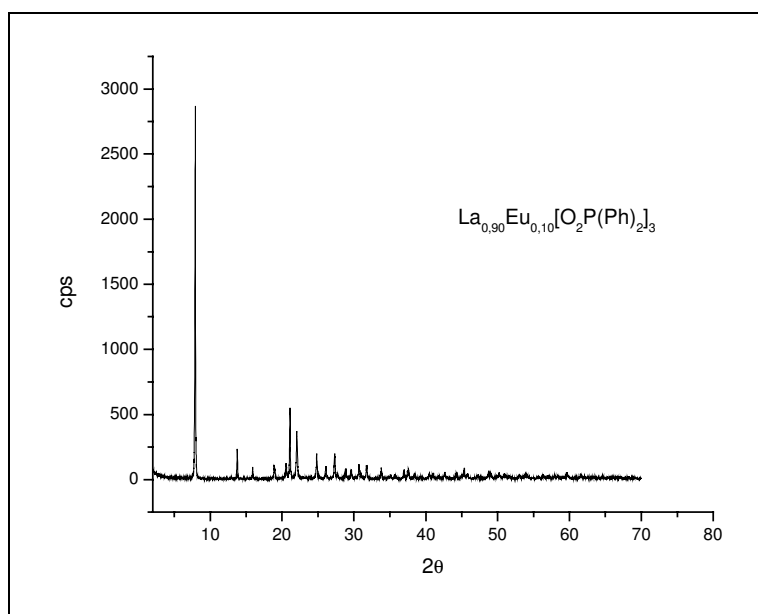


Figura 3.52- Difratoograma de Raios-X do $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ coletada no LNLS.

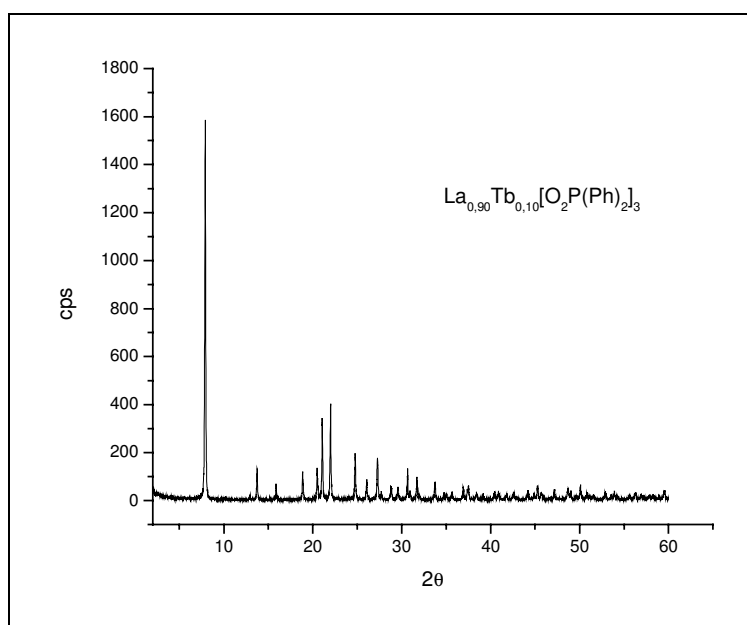


Figura 3.53 - Difratoograma de Raios-X do $\text{La}_{0.90}\text{Tb}_{0.10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ coletada no LNLS.

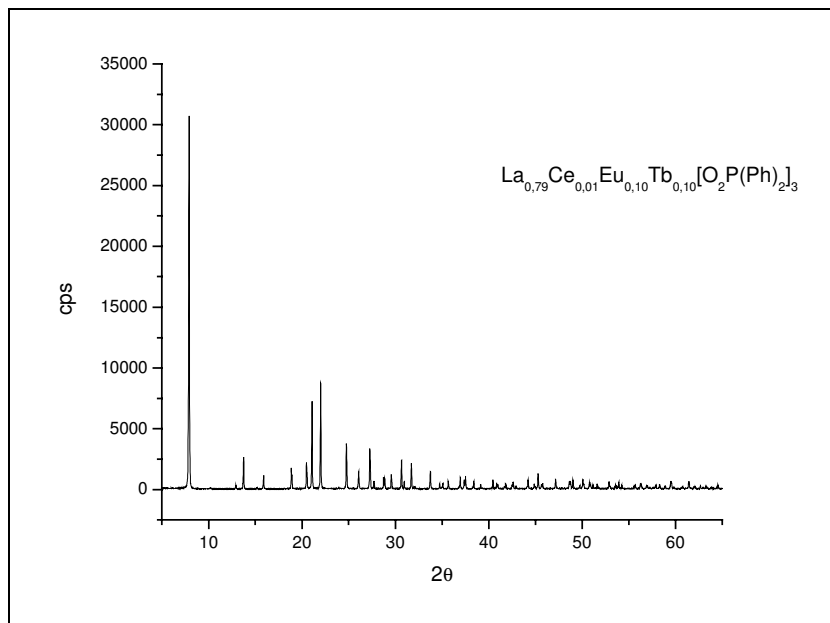


Figura 3.54- Difratoograma de Raios-X do $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ coletada no LNLS.

Os dados para refinamento de estrutura necessitam serem extraídos de difratogramas com alta resolução, caso contrário podem levar a resultados menos confiáveis, assim na figura 3.55 foi feita uma comparação entre os difratogramas obtidos no Difrâtometro do Instituto de Química e no LNLS.

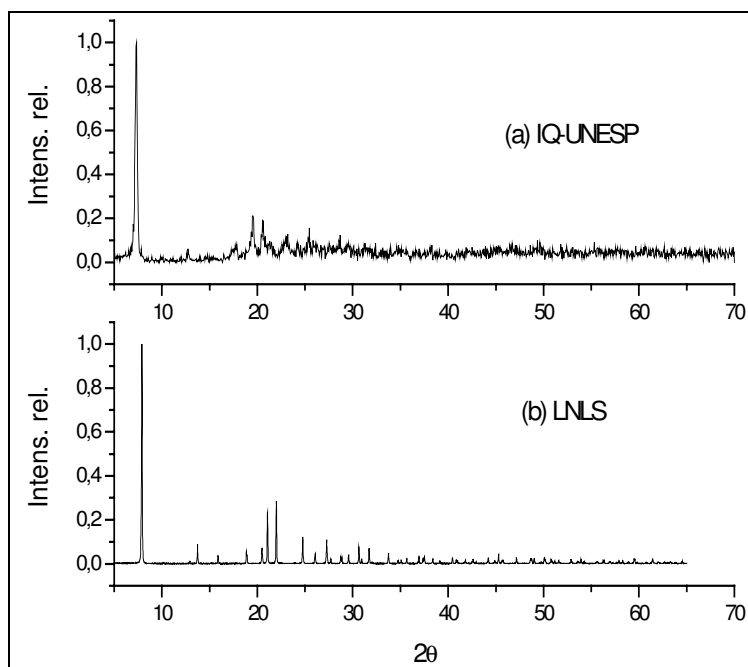


Figura 3.55 - Difratoogramas de Raios-X do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$, (a) IQ-UNESP; (b) LNLS.

A partir de dados coletados de difratogramas no Difratorômetro do IQ-UNESP MELNIKOV, SCARPARI e STUCCHI (2001) propuseram uma cela unitária triclinica para o $\text{Eu}(\text{DFF})_3$. Em nossos estudos partimos de evidências espectroscópicas e propomos dois sítios de simetria pontuais predominantes, sendo um com centro de inversão O_h e outro sem centro de inversão D_{3h} . Estes sítios estão localizados em cela unitária cúbica e hexagonal, portanto não há concordância com a cela unitária triclinica proposta por MELNIKOV, SCARPARI e STUCCHI (2001). Deste modo, partindo dos sítios propostos neste estudo foi proposta uma indexação para tentar obter grupos espaciais. Os resultados preliminares foram efetuados no Laboratório Computacional de Cristalografia e Análise Cristalina (LABCACC) em colaboração com o Grupo de Difração de Raios-X de Materiais Policristalinos, ao qual partimos dos resultados coletados no LNLS. Utilizando-se os resultados das densidades experimentais, distâncias interplanares, número de coordenação proposto através dos grupos pontuais e expressões para determinar o volume da cela unitária, fez-se uma simulação pelo método ab initio estrutural de Le Bail (LE BAIL, 2005). As figuras 3.56 e 3.57 e a tabela 3.34 mostram o ajuste realizado que determinou o grupo espacial $P6_3m$ com simetria pontual C_{6v}^4 de número 186 na tabela internacional para cristalografia (HAHN, 1995). O grupo pontual C_{6v}^4 pertence à cela unitária hexagonal e dependendo da operação de simetria pode se distorcer para um sítio mais simétrico (HAHN, 1995). Estes resultados ainda são preliminares e precisam de um maior refinamento para serem utilizados, ainda lembrando que os ajustes para a parte cúbica não foram feitos.

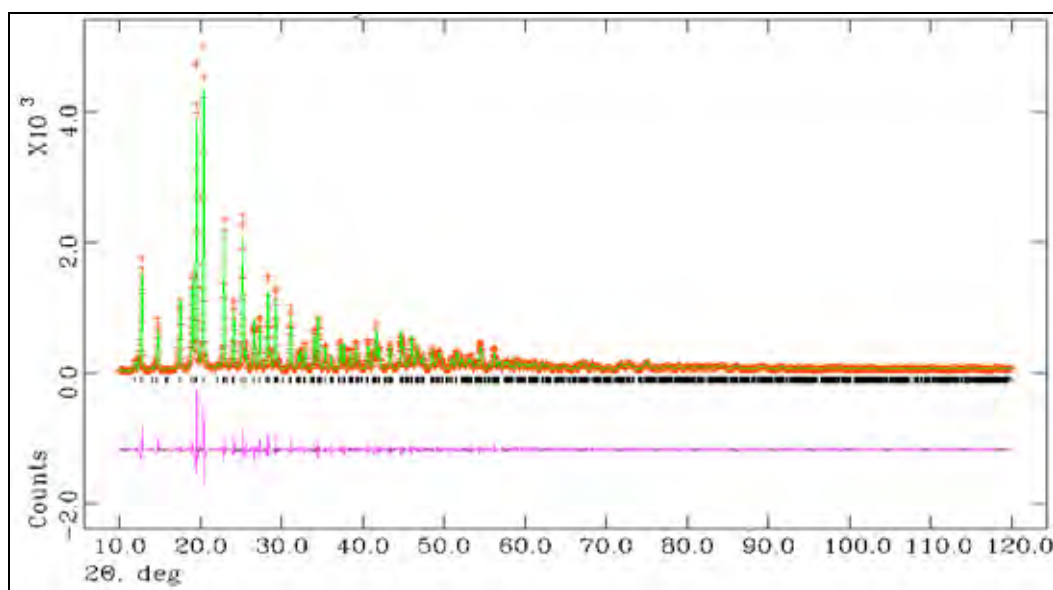


Figura 3.56 - Difratograma simulado do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFF})_3$.

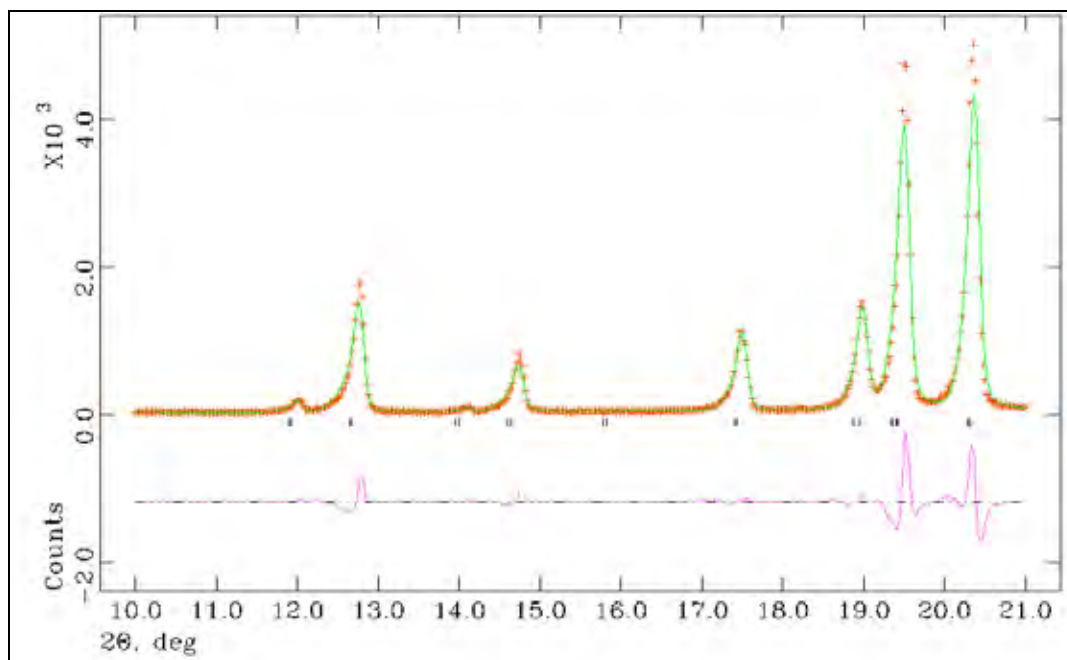


Figura 3.57 - Difratoograma simulado do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$.

Tabela 3.32 - Índices de Miller, distâncias interplanares e intensidades do difratograma simulado.

hkl	d(Å)	I/I ₀ (10 ³)
101	9,38584	3
002	7,42583	5
110	6,99224	8
102	6,33057	9
200	6,05546	12
201	5,60728	13
112	5,09065	16
103	4,58249	19
201	4,5775	21
211	4,37443	23
104	3,54984	35
302	3,54674	36
105	2,88483	61
214	2,88359	62
205	2,66678	75
410	2,64282	76
411	2,60194	79
322	2,60225	81

3.16.1 Tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito foi estimado a partir do pico de maior intensidade dos difratogramas de raios-x pela equação de Scherrer, porque através das fotomicrografias do MEV não foi possível determinar o tamanho de partícula dos difenilfosfinatos de lantanídeos.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

k é a constante de Scherrer de valor 0,9 para cristalitos sem forma definida, β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade do difratograma em radianos e θ é o ângulo entre os planos cristalográficos do material policristalino em graus.

A estimativa para o tamanho do cristalito foi feita para apenas alguns compostos que representasse as suas respectivas séries. Deste modo, observou-se que o tamanho do cristalito variou de 132,62 a 199,17 nm (Tabela 3.35). Apesar dos difratogramas serem obtidos em diferentes difratômetros e condições, nota-se que quanto menor o raio do íon ativador (Tabela 3.36) há uma maior diminuição do tamanho do cristalito. No caso do composto quaternário, este apresentou um valor de tamanho de cristalito entre os valores da série La/Eu e La/Tb.

Tabela 3.33 - Tamanho do cristalino estimado pela equação de Scherrer.

composto	Tamanho do cristalito (nm)	Difratograma obtido
La _{0,95} Ce _{0,05} (DFF) ₃	199,17	IQ-UNESP
La _{0,95} Ce _{0,05} Eu _{0,01} (DFF) ₃	197,20	IQ-UNESP
La _{0,90} Eu _{0,10} (DFF) ₃	151,49	LNLS
La _{0,90} Tb _{0,10} (DFF) ₃	132,62	LNLS
La _{0,90} Ce _{0,01} Eu _{0,10} Tb _{0,10} (DFF) ₃	148,33	LNLS

Tabela 3.34 - Configuração Eletrônica (CE) e Raio (R) do íon lantanídeo em relação ao Número de Coordenação (NC).

Íon Trivalente	CE	Raio (Å) NC = 6
La	[Xe]	1,03
Ce	[Xe]4f ¹	1,01
Eu	[Xe]4f ⁶	0,95
Tb	[Xe]4f ⁸	0,92

3.17 RESULTADOS TEÓRICOS

3.17.1 Modelo Sparkle para cálculos de complexos lantanídicos – SMLC/AM1

A partir dos resultados experimentais como os espectros de luminescência, espectros na região do UV-Vis e análise térmica resolveu-se determinar a geometria do composto difenilfosfinato de lantânio dopado com európio e com térbio.

Pela análise térmica a temperatura de transição indicou que estes compostos poderiam ser polímeros de coordenação, portanto teríamos ligantes em pontes entre os centros metálicos. Pela variações de intensidade das transições do íon Eu(III) nos espectros de luminescência dos complexos de európio propusemos dois ou mais sítios

de simetria, sendo um deles centrossimétrico. Baseado nessas evidências, os cálculos para determinação de geometria do $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Eu}$ e $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Tb}$ através do SMLC/AM1 foram executados no Laboratório do Grupo de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Deste modo, obtemos coordenadas esféricas dos átomos do ligante ao redor do íon európio para o $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Eu}$ (Tabela 3.37). No caso do $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Tb}$ não conseguimos obter coordenadas esféricas dos átomos do ligante em relação ao térbio porque os parâmetros (valores das integrais de recobrimento f) não estavam se ajustando ao composto em estudo mas as distâncias átomo doador e íon ativador foram estimadas (Tabela 3.34). O íon $\text{La}(\text{III})$ também contribui no sparkle podendo ter suas nuvens eletrônicas perturbadas pelo ligante. A distância európio e oxigênio do ligante variam de 2,39340 a 2,39638 Å, as coordenadas esféricas θ e ϕ estão na faixa de 16,91075-143,45225° e 4,06559-242,06272° respectivamente (Tabela 3.32). No caso do $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Tb}$, as distâncias estimadas Tb-O foram de 2,29861 a 2,40994 Å (Tabela 3.38)

Tabela 3.35 - Coordenadas esféricas e distância da ligação európio-oxigênio no $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Eu}$.

Complexo otimizado	Numeração dos átomos de oxigênio	$R_{\text{Eu-O}}(\text{Å})$	θ (°)	ϕ (°)
La $[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3:\text{Eu}$	O(1)	2,39340	110,44416	4,06559
	O(2)	2,39345	98,62652	56,53154
	O(3)	2,39406	38,86808	159,58679
	O(4)	2,39454	16,91075	294,06272
	O(5)	2,39638	14,79558	242,63399
	O(6)	2,39494	143,45225	183,81942

Tabela 3.36 - Distância átomo oxigênio – térbio.

Complexo otimizado	Numeração dos átomos de oxigênio	$R_{\text{Tb-O}}(\text{Å})$
La:Tb $[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	O(1)	2,29861
	O(2)	2,29855
	O(3)	2,40994
	O(4)	2,40726
	O(5)	2,40609
	O(6)	2,40849

Um espectro de absorção teórico foi obtido para ser comparado com o experimental para os compostos da série La/Eu (Fig. 3.58). Observou-se no espectro obtido experimentalmente uma banda larga com dois máximos em 225 e 266 nm, e no determinado teoricamente um máximo em 212 nm.

O erro relativo entre as bandas em 225 nm (experimental) e 212 nm (teórico) fica em torno de 6% dando valores com boa concordância. Segundo os autores do Modelo Sparkle (ROCHA et al., 2006), o deslocamento da banda para região de maior energia no espectro obtido teoricamente esta relacionado à molécula estar no vácuo, sem perturbações externas. Mesmo assim, leva-se em conta outros fatores de aproximação na parte teórica, sendo que a molécula foi obtida em estados singletos fundamentais com a perturbação interação-configuração com os orbitais s, p, d do ligante com as energias degeneradas com ligeiros desvios e a metodologia utilizada para o cálculo se restringiu a primeira esfera de coordenação.

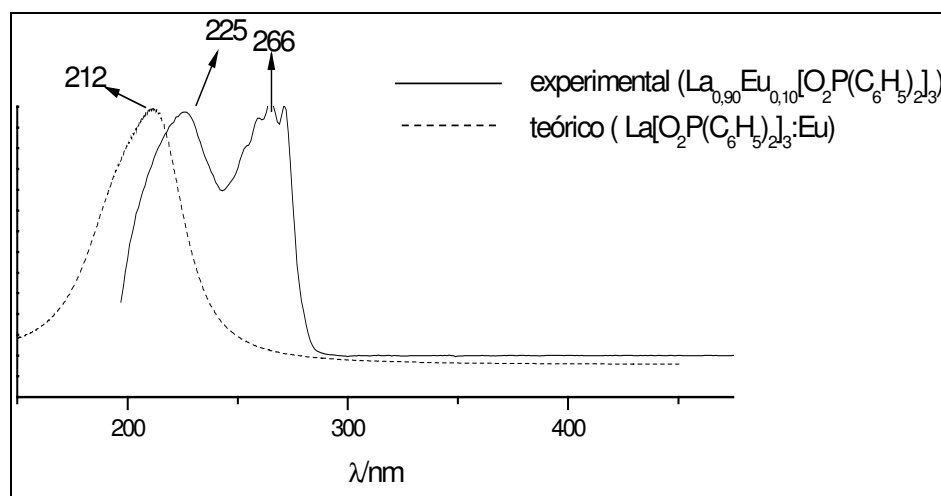


Figura 3.58 – Espectros teórico $\text{La}(\text{DFP})_3:\text{Eu}$ e experimental do $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{DFP})_3$.

Deste modo, a geometria simulada é observada como um polímero de coordenação, onde o ligante difenilfosfinato esta em ponte com os íons La(III) e Eu(III) (Fig. 3.59). Os oxigênios do ligante estão ligados como bidentados hexacoordenando os íons metálicos. Podemos dizer que esta estrutura é dinuclear com sítio de simetria D_{3h} distorcido ao redor do poliedro de coordenação do európio.

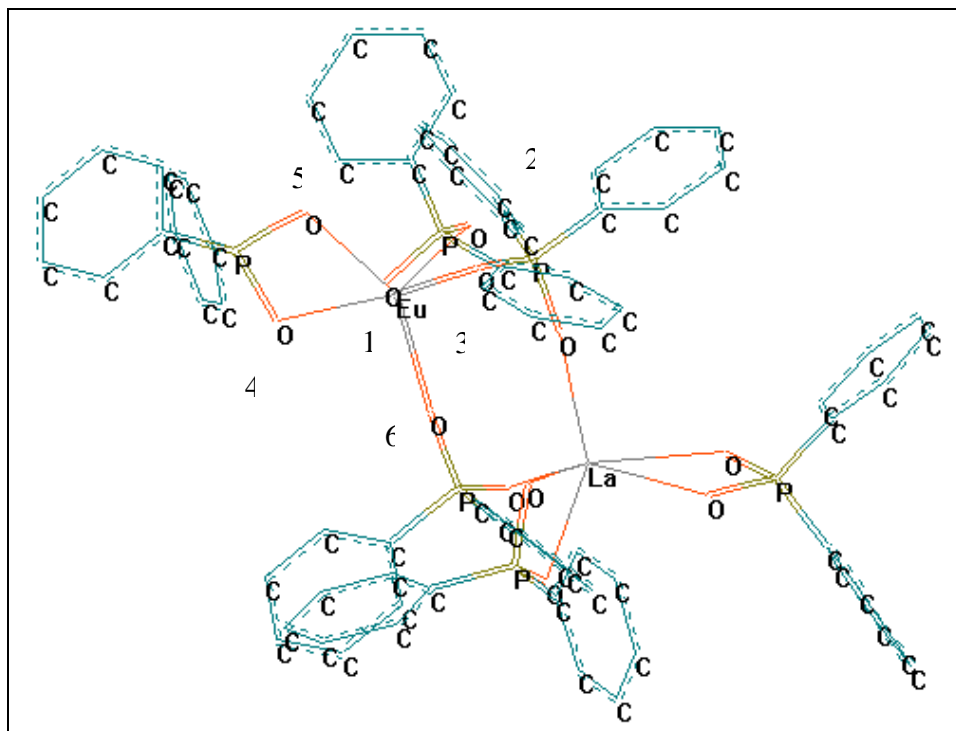


Figura 3.59 - Geometria simulada do La:Eu[O₂P(Ph)₂]₃; os oxigênios na tabela 3.33 estão representados de 1-6.

3.17.2 Cálculos dos parâmetros de intensidade teóricos de Judd Ofelt

Os valores dos parâmetros de intensidades teóricos estão em boa concordância com os valores experimentais (Tabela 3.38), indicando a viabilidade do método de cálculo empregado.

No cálculo dos parâmetros de intensidade de dipolo elétrico forçado Ω_{λ}^{DEF} as polarizabilidades de todos os ligantes tiveram seus valores igualados à zero. Deste modo, os parâmetros calculados referem-se apenas à contribuição do mecanismo de dipolo elétrico.

Os parâmetros de intensidade teóricos de acoplamento dinâmico Ω_{λ}^{AD} foram calculados anulando os fatores de carga. Desta forma os valores obtidos referem-se somente a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico. Conforme é observado na Tabela 3.39, a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico é menor que a do mecanismo de acoplamento dinâmico para os difenilfosfinatos de lantânio dopados por európio. Os parâmetros teóricos Ω_2 para ambos os mecanismos estão de acordo com o experimental, já o Ω_4 teórico indica um erro relativo de 66% ao experimental. Os resultados reforçam a importância desses mecanismos para as intensidades 4f-4f.

Tabela 3.37 - Valores dos parâmetros de intensidades teóricas e experimentais das transições 4f-4f do íon Eu(III), considerando-se as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico isoladamente em unidades de 10^{-20}cm^2 , $\Omega_{\lambda}^{\text{teorico}} = \Omega_{\lambda}^{\text{def}} + \Omega_{\lambda}^{\text{ad}}$, sendo $\lambda=2$ e 4 .

Composto	Ω_2^{def}	Ω_2^{ad}	$\Omega_2^{\text{teorico}}$	Ω_2^{exp}	Ω_4^{def}	Ω_4^{ad}	$\Omega_4^{\text{teorico}}$	Ω_4^{exp}
La:Eu[O ₂ P(C ₆ H ₅) ₂] ₃	0,326	1,637	1,953		0,107	0,007	0,114	
La _{1-x} Eu _x [O ₂ P(C ₆ H ₅) ₂] ₃				1,425-1,999				0,340-0,693

No Modelo Simples de Recobrimento apenas é considerado os mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. No sistema estudado La/Eu incluímos intuitivamente o acoplamento vibrônico nos parâmetros de intensidade experimentais para as transições 4f-4f. Deste modo, como os parâmetros Ω_4 estão relacionados à rigidez da matriz, a contribuição do mecanismo de acoplamento vibrônico do difenilfosfinato pode ser a parcela que falta no valor teórico. No caso dos parâmetros Ω_2 teórico que esta em bom acordo com o experimental, o valor de contribuição do mecanismo de acoplamento vibrônico é relativamente desprezível.

Assim estes resultados também sugerem que as geometrias otimizadas pelo Modelo Sparkle estejam possivelmente corretas.

Capítulo 4

4 Considerações finais

Foram sintetizados compostos de quatro séries La/Eu, La/Tb, La/Ce/Eu e La/Ce/Eu/Tb com o ligante do ácido difenilfosfínico e estudou-se a inter-relação entre as propriedades ópticas e estruturais. Os compostos foram caracterizados por Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio, ICP-AES, Densidade, Testes de Solubilidade e Espectroscopia vibracional de absorção na região do IV. Os resultados obtidos estão em concordância com as fórmulas moleculares propostas que foram de um mol dos íons metálicos para três mols do ligante e evidenciam a coordenação do ligante aos íons lantanídeos.

Por Difração de Raios-X observou-se que os compostos de todas as séries são isoestruturais.

Pelo Microscopia Eletrônica de Varredura não pode-se definir a morfologia e os testes de solubilidade mostraram que todos os compostos sintetizados das séries são insolúveis nos solventes testados na CNTP.

Nas Análises Térmicas (TG, DTA e DSC) observa-se estabilidade térmica até 440 °C, temperatura de transição vítrea a 140 °C indicando que seja um polímero de coordenação semi-cristalino e um arranjo estrutural em torno de 300 °C. Estes resultados foram corroborados por DRX que indicou a presença de duas fases cristalográficas sendo uma cúbica e outra hexagonal, com celas unitárias com dimensões até de 12 Å. A fase cristalográfica hexagonal foi simulada por cálculos ab-initio sendo separada da fase cúbica. A estimativa do tamanho dos cristalitos para todas as séries ficou entre 132,62 e 199,17 nm. A Espectroscopia de Luminescência da série La/Eu foi explorada ao máximo para ser utilizada como referência nas discussões e conclusões das outras séries.

Nos espectros de excitação de luminescência da série La/Eu foram observadas as transições referentes ao íon Eu(III) e uma banda atribuída ao mecanismo de acoplamento vibrônico. Nos espectros de emissão foram observadas transições eletrônicas referentes ao íon Eu(III), nos quais as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foram interpretadas mostrando que na matriz de difenilfosfinato tem-se dois ou mais sítios de simetria, sendo um com centro de inversão. Foi observada uma banda larga de baixa intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ao qual corrobora os resultados de ter mais de dois sítios pontuais.

Os tempos de vida do estado excitado 5D_0 da série La/Eu foram considerados longos e foi proposto um mecanismo baseado na emissão da luminescência através das misturas de sítios de alta e baixa simetria e recobrimentos entre os níveis 7F_J e a banda do estado tripleto do ligante. Os tempos de vida do estado excitado estão compatíveis com os resultados de eficiência quântica e rendimento quântico. A espectroscopia resolvida no tempo da série La/Eu mostrou ligeiros desvios nas relações de intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-2}$ do íon Eu(III), concluindo-se que quanto maior o atraso da excitação mais sítios de simetria com centro de inversão são favorecidos no processo de emissão na matriz de difenilfosfinato de lantânio.

Os resultados de eficiência quântica e rendimento quântico foram comparados a padrões utilizados na área de iluminação e são considerados bons candidatos a Dispositivos Moleculares Conversores de Luz. A partir dos parâmetros de intensidades das transições 4f-4f do íon Eu(III) propomos que a ligação Eu-O nos compostos da série La/Eu tenha um caráter fortemente eletrostático com perturbação relativamente fraca do campo ligante.

A espectroscopia de luminescência da série La/Ce/Eu mostrou dois sensibilizadores eficientes, o ligante e o íon Ce(III). Por outro lado, a eficiência quântica e os coeficientes de emissão espontânea e os tempos de vida da série La/Ce/Eu foram análogos aos da série La/Eu. Os rendimentos quânticos da série La/Ce/Eu foram baixos.

A espectroscopia de luminescência da série La/Tb mostrou as transições eletrônicas características do íon Tb(III) emitindo com bandas de baixa intensidade na região espectral do azul e vermelho e alta intensidade na região do verde. Os tempos de vida do estado excitado 5D_4 do íon Tb(III) tiveram valores relativamente duas vezes maiores do que os tempos da série de La/Eu. A explicação foi análoga ao mecanismo proposto para a série La/Eu. Os valores de rendimento quântico da série La/Tb foram comparados a materiais utilizados como padrões de iluminação, sendo possíveis candidatos para DMCL.

A espectroscopia de luminescência da série quaternária La/Ce/Eu/Tb mostrou todas as transições já descritas nas séries binárias e ternária. Os compostos sintetizados destas séries exibiram uma mistura de cores espectrais quando excitados através do ligante e do íon Ce(III). O diagrama de cromaticidade das séries La/Eu, La/Tb e La/Ce/Eu mostrou cores predominantes vermelha, verde e vermelha respectivamente. Para a série quaternária o composto que teve uma mistura de cores mais homogênea

mais próxima da região do branco foi o $\text{La}_{0,79}\text{Ce}_{0,010}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,10}(\text{DFF})_3$ quando excitado a 273 nm, com cor de emissão verde clara.

Os resultados teóricos do Modelo Simples de Recobrimento e do Modelo Sparkle foram importantes para elucidar a parte experimental. As geometrias otimizadas pelo Modelo Sparkle estimou uma geometria de um polímero de coordenação com ponte entre os íons La(III) e Eu(III) hexacoordenados através dos oxigênio bidentados do ligante. Os espectros de absorção teóricos encontram-se em concordância satisfatória com os experimentais, e a diferença entre os deslocamentos das bandas de um para outro atribui-se ao efeito do solvente que não é levado em conta nos cálculos teóricos.

Os valores teóricos dos parâmetros de intensidades comprovam a importância do mecanismo de acoplamento dinâmico nas intensidades 4f-4f estando em boa concordância com os experimentais. A inclusão intuitiva do mecanismo de acoplamento vibrônico nestes parâmetros de intensidade é de suma importância para explicar a parcela que falta nos valores de Ω_4 . Indicando que a geometria otimizada possivelmente é correta.

Deste modo através das técnicas experimentais e dos resultados teóricos, podemos dizer que o sistema difenilfosfinato de lantânio ativados por cério, európio, térbio tem uma eficiência quântica alta em relação a complexos lantanídicos, uma estrutura relativamente rígida comparável a compostos inorgânicos e emite em regiões espectrais do azul, verde e vermelho dependendo da concentração e do comprimento de onda de excitação.

5 Perspectivas futuras

Fazer um estudo cinético de todos compostos sintetizados e compará-los cada um em relação a suas concentrações.

Obter a porosidade dos compostos sintetizados.

Obter espectros de excitação e emissão de luminescência a 4 K para aprofundar os estudos em relação a sítios pontuais de simetria em todos os compostos.

Sintetizar compostos quaternários com novas concentrações de európio e térbio, com a finalidade de obter um composto que emita luz branca quando excitado no ligante.

Medir tempos de vida para os compostos às temperaturas de 4 e 77 K.

Determinar a estrutura pelo método de Rietveld para estes compostos policristalinos.

Tentar obter monocristais destes compostos pelo método solvotérmico.

Realizar medidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e estimar tamanho de cristalito através da largura da banda nos difratogramas de raios-X

Propor um novo modelo teórico para explicar os tempos de vida nos compostos

Determinar os parâmetros de intensidade das transições f-f do íon Tb^{3+} .

Calcular as taxas de transferência de energia do ligante para o íon európio nos compostos de Eu(III) e obter o rendimento quântico teórico.

Utilizar a técnica de excitação seletiva a 77 K para tentar separar os sítios pontuais nos compostos binários de európio.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Difenilfosfinatos de lantânio e európio: síntese, caracterização e luminescência. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 13., 2000, Bauru. **Resumos...** São Paulo: UNESP, 2000.
- ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Difenilfosfinatos de lantânio dopados com cério e európio. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 13., 2001, Araraquara. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2001.
- ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Estudo do efeito do íon hospedeiro nas propriedades luminescentes de európio em difenilfosfinatos de lantânio. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 25., 2002, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2002a.
- ABREU, E. M.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Estudo das propriedades luminescentes do difenilfosfinato de lantânio dopado com térbio. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 14., 2002, Presidente Prudente, **Resumos...** São Paulo: UNESP, 2002b. 1 CD-ROM.
- ALBUQUERQUE, R. Q. **Aplicação dos conceitos de polarizabilidade da região de recobrimento e valência iônica específica ao estudo da ligação química.** 2004. 106 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; MALTA, O. L.; PORCHER, P. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. **Chem. Phys. Lett.**, v. 331, n. 5-6, p. 519-525, 2000.
- ALPHA, B.; BALLARDINI, R.; BALZANI, V.; LEHN, J.-M.; PERATHONER, S.; SABBATINI, N. Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates – a photophysical study. **Photochem. Photobiol.**, v. 52, n. 2 p. 299-306, 1990.
- ALVES JÚNIOR, S. **Estudos espectroscópicos de complexos mistos de β -dicetonas com íons lantanídeos (III).** 1998. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1998.
- ANDRADE, A. V. M.; COSTA JÚNIOR, N. B.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. LEHN, J. M. Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz. **Quim. Nova**, v. 21, n. 1, p. 51-59, 1998.
- ARIVALDO, B. N. **Problemas selecionados de química inorgânica avançada.** João Pessoa: Ed. Universitária, 1987. 200 p.
- AUZEL, F. Self-quenching of Nd^{3+} ground state splitting and simple predictive criterion for mini-lasers materials. **Mater. Res. Bull.**, v. 14, n. 2, p. 223-231, 1979.

AUZEL, F.; MALTA, O. L. A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions: meaning and usefulness. **J. Physique**, v. 44, n. 2, p. 201-206, 1983.

BEL'TYOKOVA, S. V. et al. Luminescence and IR spectroscopy of europium (III) complexes with new organophosphorus ligands. **Coord. Chem.**, v. 15, n. 6, p. 509-513, 1989.

BHAUMIK, M. L.; EL-SAYED, M. A. Mechanism and rate of intramolecular energy process in rare earth Chelates. **J. Chem. Phys.**, v. 42, n. 2, p. 787-788, 1965.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 228 p.

BRIL, A.; DEJAGER-VEENI, A. W. Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation. **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, n. 3, p. 396-398, 1976a.

BRIL, A.; DEJAGER-VEENI, A. W. Some methods of luminescence efficiency measurements. **J. Res. Nat. Bureau Stand Sec. A Chem. and Phys.**, v. 80A, p. 401-407, 1976b.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. London: Chapman & Hall, 1995. 280 p.

BÜNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanide probes in life, medical and environmental science**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 430 p.

BÜNZLI, J. C. G.; FROIDEVAUX, P.; PIGUET, C. In search of efficient light converting devices – complexes with calixarenes and self-assembled triple helices. **New J. Chem.**, v. 19, n. 5-6, p. 661-668, 1995.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃**. Argonne: Argonne National Laboratory, 1977. 171 p.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, and Ho³⁺. **J. Chem. Phys.**, v. 49, n. 10, p. 4412-4423, 1968.

COELHO, A. A.; CHEARY, R. W. **X-ray line profile Fitting Program, XFIT**. Sidney: University of Technology, 1998. 220 p.

COELHO, L. W.; JUNQUEIRA, G. M.A.; HERRERA, J. O. M. ; MACHADO, S. de P.; MACHADO, B. da C. Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica. **Quim. Nova**. v. 22, n. 3, p. 396-404, 1999.

CONDON, E. V.; SHORTLEY, G. H. **The theory of atomic spectra**. Cambridge: Cambridge University Press, 1935. 460 p.

- CORBEL, G.; LEBLANC, M.; ANTI-FIDANCEV, E.; LEMAÎTRE-BLAISE, M. Crystal structure of sodium rare earth oxyborates $\text{Na}_2 \text{Ln}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ (Ln = Sm, Eu, and Gd) and Optical Analysis of $\text{Na}_2\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$. **J. Solid State Chem.** v.144, n. 1, p. 35-44, 1999.
- CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **J. Chem. Phys.**, v. 34, p. 743-748, 1961.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd ed. Massachussets: Prentice Hall, 2001. 664 p.
- DEMAS, J. N.; CROSBY, G. A. Measurement of photoluminescence quantum yields – review. **J. Phys. Chem.**, v. 75, n. 8, p. 991-1024, 1971.
- DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **J. Am. Chem. Soc.**, v.107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.
- DIEKE G. H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. New York: Interscience, 1968. 200 p.
- DONEGÁ, C. M.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R.; BLASSE, G. Luminescence and non-radiative processes in lanthanide squarate hydrates. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 57, n. 11, p. 1727-1734, 1996.
- DUNSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide(III) – diphenylphosfinates. **An. Acad. Bras. Ciênc.**, v. 47, n. 1, p. 97-100, 1975.
- FÉREY, G.; MELLOTT-DRAZNIÉKS, C.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; DUTOUR, J.; SURBLÉ, S.; MARGIOLAKI, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. **Science**, v. 309, n. 1, p. 2040-2042, 2005.
- FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **J. Alloys Compd.**, v. 418, n. 1-2, p. 234-237, 2006.
- FREEMAN, N.; DESCLAUX, C. Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions. **J. Magnet. and Magnet. Mater.**, v.12, n.1, p. 11-21, 1979.
- FU, Y.J.; WONG, T. K. S.; YAN, Y. K.; HU, X. Synthesis, structures and luminescent properties of Sm (III) and Eu(III) chelates organic electroluminescent device applications. **J. Alloys Compd.**, v. 358, n.1-2, p. 235-244, 2008.
- GONÇALVES, R. R. **Síntese e caracterização espectroscópicas de complexos esquaratos de lantanídeos**. 1996. 206 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

GUAN, J.; CHEN, B.; SUN, Y.; LIANG, H.; ZHANG, Q. Effects of synergetic ligands on the thermal and radiative properties of Eu(TTA)₃nL-doped poly(methyl methacrylate). **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, n. 10-11, p. 849-855, 2005.

HAHN, T. **International tables for crystallographic: space group symmetry**. 5th ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. v. C, cap. 7, p. 574-575.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 158 p.

HNATEJKO, Z.; ELBANOWSKI, M. Complexation, luminescence and energy transfer of Ln(III) ions with phenylphosphonic acid. **J. Alloys Compd.**, v. 380, n. 1-2, p. 181-185, 2004.

IMBUSCH, G. F.; HERDERSON, B. H. **Optical spectroscopy of inorganic solids**. Oxford: Clarendon, p.173. 1989.

INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. Estudo de difenilfosfinato de európio (III) como material luminescente. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 19., 1996, Caxambu. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 1996.

JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Trans.**, v. 35, n. 6, p. 2781-2804, 2003.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. 448 p.

JONES, C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 184 p.

JORGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupolar transitions in lanthanides. **Mol. Phys.**, v. 8, p. 281-290, 1964.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Phys. Review.**, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.

JUDD, B. R. **Operator techniques in atomic spectroscopy**. 2nd ed. Princeton: Princeton University Press, 1998. 258p.

KLEINERMAN, M. Intramolecular and intermolecular energy transfer to lanthanide ions in chelates and other systems. **J. Electrochem. Soc.**, v. 111, n. 3, p. C64-C64, 1964.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, n. 1, p. 2334-2375, 2004.

KOKOTAILO, G. T.; FYFE, C. A. Zeolite structure analysis with powder x-ray diffraction and solid-state nmr techniques. **Rigaku J.**, v. 12, n. 1, p. 3-10, 1995.

- KUO, S. C.; THOMPSON, L. C.; AMBERGER, H. D. Emission spectrum of $\text{Cs}_2\text{AgEuCl}_6$. **J. Alloys Compd.**, v. 225, n. 1-2, p. 60-62, 1995.
- LANDÖLT-BÖRNSTEIN: numerical data and functional relationships in science and technology. Berlin: Springer-Verlag, 1968. 305 p.
- LE BAIL, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: a retrospection. **Powder Diffraction**, v. 20, n. 4, p. 316-326, 2005.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 1997. 527 p.
- LEHN, J. M. Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 29, n. 6, p. 1304-1319, 1990.
- LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; BRAGA, C. C. M.; BRITO, H. F. A força do oscilador na avaliação de intensidades espectrais. **Anais Assoc. Bras. Quím.**, v. 45, n. 1, p. 31-35, 1996.
- LIMA, P. P.; ALVES JÚNIOR, S.; MALTA, O. L. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Quim. Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.
- LONGO, R.; GONÇALVES, E. S. F. R.; MALTA, O. L. A theoretical study of the energy-transfer process in $[\text{Eu}(\text{cbpy}.\text{bpy}.\text{bpy})]^{3+}$ cryptates: a ligand-to-metal charge-transfer state? **Chem. Phys. Lett.**, v. 328, p. 67-74, n. 1, 2000.
- LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopic**. London: Academic Press, 1978. 375 p.
- MALTA, O. L. A Simple Overlap Model in lanthanide crystal –field theory. **Chem. Phys. Lett.**, v.87, n. 1, p. 27-29, 1982.
- MALTA, O. L. Ligand rare earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **J. Lumin.**, v. 71, n. 1-2, p. 229-236, 1997.
- MALTA, O. L.; GONÇALVES, E. S. F. R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochim. Acta Part. A**, v. 54, n. 11, p. 1593 – 1599, 1998.
- MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chem. Phys.**, v. 282, n. 1, p. 21-30, 2002.
- MALTA, O. L.; ANTI-FIDANCEV, E.; LEMAITRE-BLAISE, M.; MILICIC-TANG, A.; TAIBI, M. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the ${}^7\text{F}_1$ manifold of the Eu^{3+} ion oxides. **J. Alloys Compd.**, v. 228, n. 1, p. 41-44, 1995.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Europium diphenylphosphinate $C_{36}H_{30}EuO_6P_3$. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA.

Powder diffraction file. Newton Square, 2001a. 1 CD-ROM.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Gadolinium diphenylphosphinate $C_{36}H_{30}GdO_6P_3$. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA.

Powder diffraction file. Newton Square, 2001b. 1 CD-ROM.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Lanthanum diphenylphosphinate $C_{36}H_{30}LaO_6P_3$. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA.

Powder diffraction file. Newton Square, 2001c. 1 CD-ROM.

MESQUITA, M. E.; SILVA, F. R. G.; ALBUQUERQUE, R. Q.; FREIRE, R. O.; CONCEIÇÃO, E. C.; SILVA, J. E. C.; COSTA JÚNIOR, N. B.; SÁ, G. F. Eu(III) and Gd(III) complexes with pirazyne-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process. **J. Alloys Compd.**, v. 366, n. 1-2, p. 124-131, 2004.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides.** London: Chapman and Hall, 1973. 101 p.

MOREIRA, V. A. Iluminação elétrica. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 187 p.

NAZAROV, M. V.; JEON, D. Y.; KANG, J. H.; POPOVOCO, E. J.; MURESAN, L. E.; ZAMORYANSKAYA, M. V.; TSUKERBLAT, B. S. Luminescence properties of europium - terbium double activated calcium tungstate phosphor. **Solid State Commun.**, v. 131, n. 5, p. 307-311, 2004.

NOVO, J. B. M. **Luminescência de compostos de coordenação de európio (III) com fosfinóxidos.** 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.

NOVO, J. B. M.; STUCCHI, E. B.; LUIZ, J. M.; MASSABNI, A. M. G. Síntese e espectroscopia vibracional de uma série de compostos de coordenação de Eu (III) com fosfinóxidos. **Ecl. Quím.**, v.13, n. 1, p. 111-126, 1988.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **J. Chem Phys.** v.37, n. 3, p. 511-520, 1962.

OLIVEIRA, A. M. C. **Uso do dipicolinato como sensibilizador na luminescência do trimetafosfato de lantânio dopado.** 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

OSÓRIO, V. K. L.; FEITOSA, M. L. Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantanídeos. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO SÃO PAULO, 6., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ACIESP, 1982. v. 1, n. 36, p. 277.

PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide f-f transitions. **Struct. Bond.**, New, v. 22, p. 83-122, 1975.

PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB. **J. Chem. Ed.**, v. 45, p. 581-587, 1968.

PIETRASZKIEWICZ, M.; KARPIUK, J.; ROUT, A. K. Lanthanide complexes of macrocyclic and macrobicyclic N- oxides – Light converting supramolecular devices. **Pure Appl. Chem.**, v. 65, n. 3, p. 563-566, 1993.

PRATHER, J. L. **Atomic energy levels in crystals**. Washington: NBS, 1961. (NBS Monograph, 19).

RACAH, G. Theory complex. **Phys. Rev.**, v. 61, p. 186-197, 1942.

REISFELD, R. C. K. Jørgensen: a short biography and his impact on our work on spectroscopy of rare earths in glasses. **J. Alloys Compd**, v. 374, n. 1-2, p. 6-9, 2004.

REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. **Handbook on the physics and chemistry of rare earth earths**. Amsterdam: Elsevier, 1987. cap. 58.

REISFELD, R.; GREENBERG, E.; VELAPOLDI, R. Luminescence quantum efficiency of Gd and Tb in borate glasses and the mechanism of energy transfer between them. **J.Chem. Phys.**, v. 56, n. 4, 1972.

REISFELD, R.; SARAIDAROV, T.; GAFT, M.; PIETRASZKIEWICZ, M.; PIETRASZKIEWICZ, O.; BIANKETTI, S. Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses. **Opt. Mat.**, v. 24, n. 1-2, p. 1-13, 2003.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; COSTA JÚNIOR, N. B.; SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. Sparkle model for AM1 calculation of lanthanide complexes: improved parameters for europium. **Inorg. Chem.**, v. 43, n. 7, p. 2346-2354, 2004.

ROCHA FILHO, R.; CHAGAS, A. E. Sobre os nomes dos elementos químicos inclusive dos transférmios. **Quim. Nova**, v. 22, n. 5, p. 769-773, 1999.

RONDA, C. R. Phosphors for lamps and displays: an applicational view. **J. Alloys Compd.**, v. 225, n. 1-2, p. 534-538, 1995.

ROTENBERG, M. **The 3-j and 6-j symbols (unknown binding)**. Massachusetts: Technology Press, 1959. 498 p.

SÁ, G. F de.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA CRUZ, P. A.; SILVA JÚNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.

SABBATINI, N.; MECATI, A.; GUARDIGLI, M.; BALZANI, V.; LEHN, J.M.; ZIESSSEL, R.; UNGANO, R. Lanthanide luminescence in supramolecular species. **J. Lumin.**, v.48-49, part 2, p. 463-468, 1991.

- SAEZ, R.; CARO, P. **Rare Earths**. Madrid: Editorial Complutense, 1998. 332 p.
- SANTA CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software**. Recife: RENAMI/Ponto Quântico Nanodispositivos, v. 1.0, 2003.
- SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. 2001. 90 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- SCARPARI, S. L.; STUCCHI, E. B. Effects of dispersion by Gd^{3+} upon europium diphenylphosphinate luminescence. **J. Alloys Compd.**, v. 323-324, p. 740-742, 2001.
- SERRA, A. O. **Algumas informações estruturais de compostos de Eu^{3+} através do estudo de espectros de fluorescência**. 1976. 93 f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
- SHIRLEY, R. **The Crysfire 2002 System for Automatic Powder Indexing: user's manual**. London: Guilford, 2002.
- SILVA, F. R. G. **Estudo dos processos de transferência de energia entre ligantes e íons lantanídeos em compostos de coordenação**. 1999. 150 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1999.
- SOFTLEY, T. P. **Atomic spectra**. Oxford: Oxford University Press, 1994. 89 p.
- STRUCK, C. W.; FONGER, W. H. **Understanding luminescence spectra and efficiency using W_p and related functions**. Berlin: Springer, 1991.
- STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L.; SANTOS, M. A. C.; LEITE S. R. A. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **J. Alloys Compd.**, v. 275-277, p. 89-62, 1998.
- SZABO, A.; OSTLUND, N.S. **Modern quantum chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1982. 480 p.
- TEOTONIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; TRINDADE, A. C.; NAJJAR, R.; STREK, W. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. **Inorg. Chimica Acta**, v. 357, n. 2, p. 451-460, 2004.
- TERNANE, R.; FERID, M.; PANCZER, G.; TRABELSI-AYADI, M.; BOULON, G. Site-selective spectroscopy of Eu^{3+} - doped orthorhombic lanthanum and monoclinic yttrium polyphosphates. **Opt. Mat.**, v. 27, p. 1832-1838, 2005.
- THOMPSON, L. C. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: North Holland, 1979. cap. 25.

ZHANG, L.; LI, B.; SHUMEI, Y.; MINGTAO, L.O.; HONG, Z.O.; LI, V. A terbium (III) complex with triphenylamine functionalized ligand for organic electroluminescent device. **J. Lumin.**, v. 128, n. 4, p. 620-624, 2008.

WANG, F.; FAN, X.; WANG, M.; ZHANG, X. Luminescence behavior of the dibenzoyl methane europium(III) complexes in sol-gel derived host materials. **J. Lumin.**, v. 114, n. 3-4, p. 281-287, 2006.

WEBER, M. J. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: North Holland, 1979. cap. 35.

WEBER, M. J.; SCHAUFLELE, R. F. Radiative and nonradiative transitions in the fluorescence decay of Eu^{3+} in SrTiO_3 . **J. Chem. Phys.**, v. 46, n. 5, 1965.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **J. Chem. Phys.**, v. 10, n. 4, p.214-217, 1942.

WENDLANDT, W. W. M. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 814 p.

WERTS, M. H. V.; JUKERS, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanides complexes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, n. 9, p. 1542-1548, 2002.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic properties of rare earths**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 550 p.

YIN, M.; SUN, J. Synthesis and characterization of two one-dimensional lanthanide coordination polymers. **J. Alloys Compd.**, v. 381, p. 50-57, 2004.

GLOSSÁRIO

Glossário de termos (recomendações da IUPAC)

Carlos Maurício R. Sant'anna. Quim. Nova, 2002, São Paulo, n.3, p.505-512.v.25

Cálculos *ab initio* são cálculos mecânico-quânticos que usam equações exatas, sem aproximações, que envolvem a população eletrônica total da molécula.

Métodos mecânico-quânticos *ab initio* (sinônimo com métodos mecânico-quânticos não empíricos) são cálculos mecânico-quânticos independentes de qualquer experimento que não seja a determinação de constantes fundamentais. Os métodos são baseados no uso da equação de Schrödinger completa para tratar todos os elétrons de um sistema químico. Na prática, aproximações são necessárias para restringir a complexidade da função de onda eletrônica e tornar seu cálculo possível.

Cálculos AM1 são cálculos semi-empíricos de orbital molecular desenvolvidos na Universidade de Austin no Texas (AM1 = *Austin Model 1*, Modelo Austin 1). Estes cálculos envolvem os elétrons de valência dos átomos da molécula. Eles são um desenvolvimento dos cálculos MNDO.

Cálculos de orbital molecular (MO, do inglês *Molecular Orbital*) são cálculos mecânico-quânticos baseados na equação de Schrödinger que podem ser subdivididos em métodos semi-empíricos e *ab initio*.

Cálculos MNDO são cálculos semi-empíricos de orbital molecular que usam como aproximação uma negligência modificada de recobrimento diatômico (diferencial).

Um conjunto de bases é um conjunto de funções matemáticas usadas em cálculos de orbital molecular, por exemplo, o conjunto de bases 6-31G* usado em cálculos *ab initio*.

Conjunto de Bases STO-3G - é um conjunto de orbitais do tipo Gaussiana (*GTO*, do inglês *Gaussian-type orbital*), cada um dos quais usa três funções Gaussianas para aproximar um orbital do tipo Slater (*STO*, do inglês *Slater-type orbital*).

Hamiltoniano - O Hamiltoniano é uma função matemática apresentada como operador usada em cálculos de orbitais moleculares.

Mecânica Molecular - Mecânica Molecular é o cálculo das geometrias e energias conformacionais de moléculas usando uma combinação de campos de força empíricos.

Mecânica molecular (sinônimo de método de campo de força) – É o Método de cálculo das características geométricas e de energia de entidades moleculares baseado em funções de potencial empíricos cuja forma é tomada da mecânica clássica. O método pressupõe que as funções de potencial possam ser transferidas dentro de um conjunto de moléculas semelhantes. Uma suposição é feita sobre os comprimentos e ângulos de ligação, cujos desvios resultam em tensão de ligação e tensão angular respectivamente. As forças de Van der Waals e eletrostáticas repulsivas e atrativas entre átomos não ligados também são levadas em conta.

Métodos Semi-Empíricos são cálculos de orbital molecular que usam vários graus de aproximação e que usam apenas elétrons de valência.

Métodos mecânico-quânticos semi-empíricos usam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os cálculos computacionais. A simplificação pode ocorrer em vários níveis: simplificação do Hamiltoniano (por exemplo, como no método de Hückel estendido), avaliação aproximada de certas integrais moleculares, simplificação da função de onda.

Minimização de energia é um procedimento matemático para localizar as conformações estáveis (mínimos de energia) de uma molécula, determinadas por cálculos de mecânica molecular ou mecânico-quânticos.

Modelagem molecular é a investigação das estruturas e das propriedades moleculares usando a química computacional e as técnicas de visualização gráfica visando fornecer uma representação tridimensional, sob um dado conjunto de circunstâncias.

Apêndice A

Equações de taxa de transferência e rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão dos compostos de coordenação de lantanídeo depende do equilíbrio entre a absorção, decaimento não radiativo, transferência de energia e taxas de emissão envolvidas. Deste modo, podemos estimar o rendimento quântico a resolução de equações de taxa de transferência de energia

As taxas de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo têm sido estimadas entre 10^5 a 10^{12}s^{-1} . O procedimento adotado se baseia nas medidas de supressão de luminescência e nos tempos de vida dos estados excitados do ligante e do íon Ln(III). Teoricamente, as taxas de transferência podem ser determinadas pela aproximação de Born- Oppenheimer e da regra de ouro de Fermi dadas pela expressão:

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi' \phi' | H | \psi \phi \rangle \right|^2 F \quad (\text{A.1})$$

Onde ψ e ϕ' são os estados eletrônicos iniciais do íon Ln (III) e do ligante, respectivamente, H é o operador Hamiltoniano de interação coulômbica e o F é o fator dependente da temperatura. O F contém a soma sobre os fatores de Franck-Condon e a condição de ressonância energética apropriada.

Uma expressão aproximada para o fator F é:

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^{1/2} \ln 2 \right] \quad (\text{A.2})$$

Onde γ_L é a largura a meia altura da banda do ligante e Δ é a diferença entre as energias dos estados doador e receptor envolvidos no processo de transferência de energia.

O Hamiltoniano H da equação 1.61 é separado em duas partes, uma correspondente a interação coulômbica direta e a outra a interação de troca. As expressões para as taxas de transferência de energia considerando apenas o Hamiltoniano da primeira são dadas por:

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' || U^{(\lambda)} || \alpha J \rangle^2 \quad (\text{A.3})$$

correspondendo ao mecanismo dipolo- dipolo com λ igual a 2, 4 e 6. Os fatores Ω_{λ}^{DE} levam em consideração apenas as contribuições de dipolo elétrico forçado dados na expressão 1.37 e os parâmetros do campo ligante γ_p' dados na expressão A.3.

Se o Hamiltoniano da expressão A.1 tiver apenas o termo correspondente à interação de troca, W_{TE} pode ser expresso por:

$$W_{TE} = \frac{8\pi e^2 (1 - \sigma_0)^2}{3\hbar (2J + 1) R_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \phi | \sum_k \mu_z(k) S_m(k) | \phi \rangle^2 \quad (A.4)$$

onde o S é o operador de spin total para o íon Ln(III), μ_z é o componente z do operador de dipolo elétrico do ligante, S_m ($m=0, \pm 1$) é um componente esférico do operador de spin e o termo σ_0 é o fator de blindagem com λ igual a 0.

Na figura 1.9 é montado um diagrama hipotético de níveis para descrever o mecanismo de transferência de energia entre o ligante e o íon Ln(III). Este processo fotofísico de transferência de energia opera de forma simultânea em etapas.

A absorção da radiação UV pelo ligante promove elétrons para o estado singlete $|S_1\rangle$ através da excitação de taxa ϕ . Em seguida o estado tripleto $|T_1\rangle$ do ligante é populado via taxa de decaimento não radiativo ϕ_{nr}^1 . O estado $|T_1\rangle$ decai não radiativamente para o estado $|2\rangle$ do íon Ln (III), através da taxa de transferência de energia W_{TE}^1 . Se o estado $|2\rangle$ do íon Ln (III) estiver em ressonância de energia com o estado $|T_1\rangle$ do ligante pode ter uma supressão de luminescência medida pela taxa de retro-transferência de energia W_{RTE}^2 . Há o decaimento não radiativo dos estados excitados $|2\rangle$ para o $|1\rangle$ do íon Ln(III) medido pela taxa W_2 . Finalmente, a emissão do estado $|1\rangle$ para $|0\rangle$ do íon Ln (III) com o coeficiente de emissão espontânea, e também um possível decaimento não radiativo de taxa ϕ_{nr}^2 .

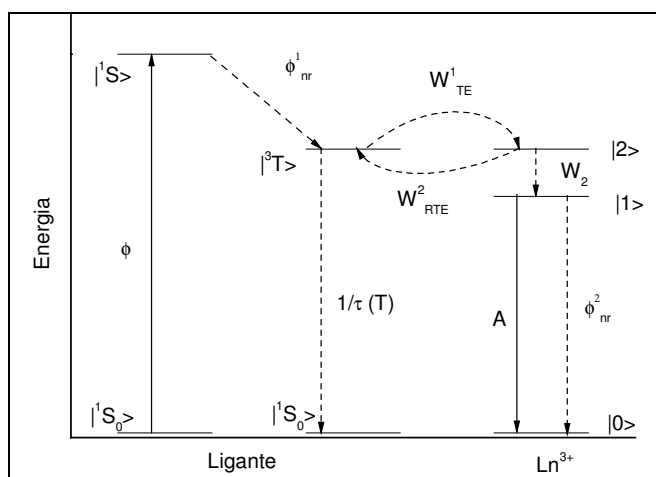


Figura .A1 – Diagrama de níveis de energia em complexos de lantanídeos que mostra os prováveis processos de transferência de energia intramolecular

O rendimento quântico de emissão, q , é definido como a razão entre as intensidades (em unidades de potência) de luz absorvidas ou emitidas, ou a razão entre os números de fótons emitidos e absorvidos. A expressão será:

$$q = \frac{A\eta_{|1\rangle}}{\Phi\eta_{|S_0\rangle}} \quad (\text{A.5})$$

Onde $\eta_{|S_0\rangle}$ e A são as populações e taxa radiativa total de emissão do nível $|1\rangle$ do íon emissor respectivamente e $\eta_{|S_0\rangle}$ e Φ são a população e a taxa de absorção do estado $|^1S_0\rangle$ respectivamente.

As populações dos níveis são obtidas a partir de uma série de equações de taxas do tipo:

$$\frac{dN_j}{dt} = -\left[\sum_{i \neq j} P_{ij} \right] N_j + \sum_{i \neq j} P_{ji} N_i \quad (\text{A.6})$$

Onde P_{ij} é a taxa de transição de $|j\rangle$ para $|i\rangle$, e P_{ji} representa a taxa de transição de $|i\rangle$ para $|j\rangle$. As equações de taxa constituem um sistema de equações acopladas envolvendo taxas de transições e populações. No regime estacionário $dN_j/dt=0$ as populações dos níveis devem satisfazer a condição:

$$\sum_j N_j = N$$

Onde N é o número de espécies emissoras. As equações de taxa podem ser estabelecidas em termos de populações normalizadas (η) definidas por $N_i=N\eta_i$.

APÊNDICE B

Como obter fatores de carga para complexos lantanídicos usados no MSR.

Os fatores de carga serão de 0 à valência do átomo doador do ligante.

Exemplo: $\text{Ln}[\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$

Temos dois átomos de oxigênio, ambos se ligam ao fósforo e ao íon Ln(III). A valência do oxigênio ligado é -2, portanto por uma fórmula simples obtemos o fator de carga g .

Assim um fator de carga médio para oxigênio seria: $\bar{g} = \frac{v}{l}$

g – fator de carga médio, v – valência do átomo do ligante, l – número de ligações que do átomo do ligante

No caso dos oxigênios teríamos fator de carga igual a 1.

Os valores são ajustáveis dependendo da distorção da nuvem eletrônica desses átomos no ligante, por isso são chamados de fatores de carga médios.

ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; MALTA, O. L.; PORCHER, P. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. **Chem. Phys. Lett.**, v. 331, n. 5-6, p. 519-525, 2000.